Über die relative Haftfestigkeit organischer Radikale

Nach Versuchen an 1-Phenyl-3-Alkyl-4,4-Dialkyl-5-Oxypyrazolinen

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität

zu Marburg

vorgelegt von

Fritz Dersch

aus Kassel

Marburg 1928

Universitäts-Buchdruckerei Joh. Aug. Koch (Dr. C. Hitzeroth)

Als Dissertation angenommen am 24. April 1928.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Professor Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 1928.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

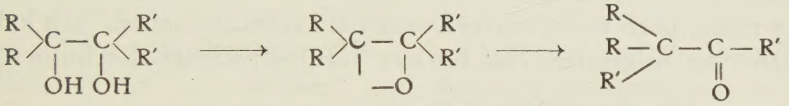
Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

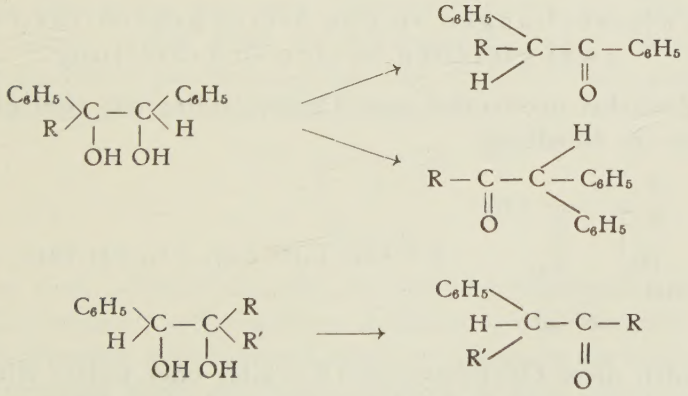
https://archive.org/details/IA41556026_0124

Theoretischer Teil.

Meerwein[1]) stellte an dem Beispiel der Pinakolinumlagerung



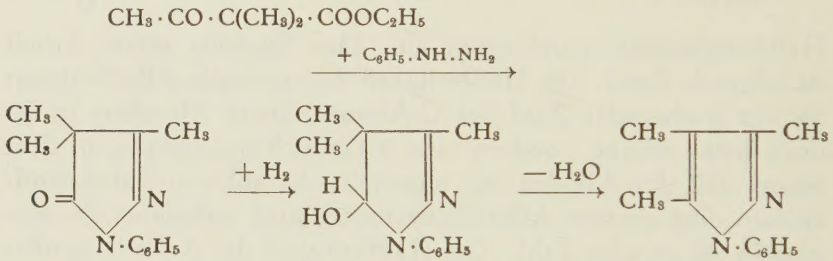
Haftfestigkeitsuntersuchungen an. Das Ergebnis seiner Arbeit ist folgende Regel: Die Haftfestigkeit der normalen Alkyle nimmt ab mit wachsender Zahl der C-Atome. Diese Abnahme ist jedoch keine stetige, sondern eine periodisch wechselnde, in dem Sinne, daß den Alkylen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen eine größere Affinitätsbeanspruchung zukommt als denjenigen mit gerader Zahl. Die Haftfestigkeit der Aryle ist größer als die der Alkyle. Eine ähnliche Aufgabe suchten Tiffeneau und seine Schüler, wie Levy u. Orechow[2]) bei der Semipinakolin-Umlagerung zu lösen:



1) A. **419**, 121 (1919).

2) C. 1923, III, 136, 1015, 1220. C. 1924, I, 2246, 2682. II, 650. C. 1926, I, 2684.

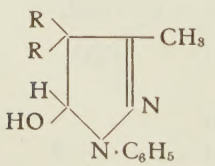
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen decken sich einigermaßen mit denjenigen der Meerweinschen Arbeit. Weitere Arbeiten von Tiffeneau, Levy, Orechow[1]) über die Wanderungsfähigkeit organischer Radikale zeigen aber, wie vorsichtig man sein muß, wenn man Valenzbeanspruchungsreihen aus der Wanderungsfähigkeit von organischen Resten ableiten will. Es scheint sogar die Wanderungsfähigkeit der Haftfestigkeit (Valenzbeanspruchung) umgekehrt proportional zu sein. Da über diese Verhältnisse noch sehr viel Unklarheit besteht, ist es nötig, noch mehr Versuchsmaterial herbeizuschaffen. Ich habe daher an folgender, von Knorr[2]) aufgefundenen Reaktion:



Untersuchungen über die Haftfestigkeit organischer Radikale angestellt.

Untersuchungen an den 5-Oxypyrazolinen mit zwei gleichen Resten in 4-Stellung.

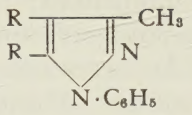
Zunächst untersuchte man Oxypyrazoline mit zwei gleichen Resten in 4-Stellung:



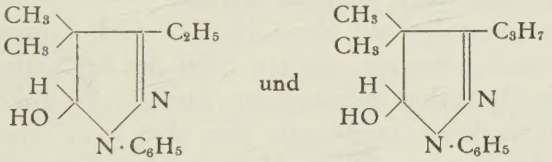
$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ CH_2{:}CH{\cdot}CH_2.$

Werden diese Oxypyrazoline ($R = CH_3$ oder C_2H_5) mit konz. Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, so spalten

1) C. 1925, I, 1287, 381, 1072; II, 290, 1427. C. 1926, II, 754.
2) A. **238**, 165 (1887). B. **36**, 1275, 1277 (1903).

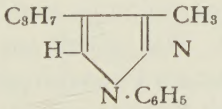
sie Wasser ab und gehen in Pyrazole von der Form  über.

Da die Oxypyrazoline die Knorrsche Pyrazolinreaktion zeigen, die Pyrazole aber nicht, ließ sich leicht feststellen, wann die Pyrazolbildung beendet war. Es ergab sich, daß die Pyrazolbildung verschieden schnell vor sich ging, je nach der Natur der beiden Gruppen R in der 4-Stellung des Oxypyrazolins. Bei dem Oxypyrazolin mit zwei Methylgruppen dauerte die Reaktion etwa 1 Stunde, was daraus erkannt wurde, daß eine kleine Probe des Reaktionsgemisches nach etwa 55 Min. keine Rot-Violett-Färbung mit Schwefelsäure und Kaliumbichromatlösung mehr gab. Bei dem betreffenden Diäthylkörper dauerte die Reaktion nur 2—5 Min. Bei zwei weiteren Oxypyrazolinen mit einer gem. Dimethylgruppe



wurde festgestellt, daß erst nach etwa 55 bezw. 40 Min. die Umwandlung beendet war.

Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das Dipropyloxypyrazolin verlief nicht im gewünschten Sinne. Denn das Pikrat des erhaltenen Pyrazols vom Smp. 114—117° war identisch mit dem Pikrat 110—113° des Pyrazols



das aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-5-pyrazolon nach einer von Stoermer[1]) aufgefundenen Reaktion erhalten worden war. Jedoch stimmten die Sublimat-Doppelverbindungen der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Pyrazole in ihren Eigenschaften nicht überein, denn sie besaßen ungleiche Schmelzpunkte und ver-

1) A. **352**, 330 (1907).

schiedene Löslichkeit; auch weisen Gemische beider Präparate Schmelzpunktsdepressionen auf. Die Analysenresultate stimmen weder auf das zu erwartende 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dipropyl-pyrazol, noch auf das 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazol. Festgestellt wurde jedenfalls, daß aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4,4-dipropyl-5-oxypyrazolin z. T. 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazol entstanden war, daß also z. T. eine Propyl-gruppe abgespaltet worden war, entweder in Form von Propylalkohol oder als Propylen. Ob neben dem 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazol noch ein anderes Pyrazol gebildet worden war, läßt sich nicht sagen, da man es leider unterlassen hatte, in der Mutterlauge des Pikrates vom Schmelzp. 114—117° noch nach einem anderen Pikrat zu suchen.

Bei dem Dipropyl-oxypyrazolin konnte nach dem Zufügen der konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur keine Pyrazolinreaktion mehr erhalten werden.

Das Oxypyrazolin mit $R = CH_2:CH \cdot CH_2$ konnte nicht in reinem Zustand gewonnen werden. Bei der Reduktion aus dem betreffenden Pyrazolon entstand ein harziges Produkt, das zwar die Pyrazolinreaktion zeigte, aus dem aber kein reines Produkt isoliert werden konnte. Dieses Harz, in dem wahrscheinlich das gewünschte Oxypyrazolin enthalten war, zeigte nach dem Zufügen von konz. Schwefelsäure gleichfalls schon in der Kälte keine Pyrazolinreaktion mehr.

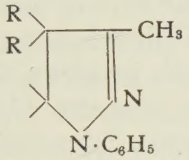
Auch das Oxypyrazolin mit $R = C_6H_5CH_2$ sollte noch dargestellt werden. Doch gelang es nicht, vom Dibenzyl-acet-essigester ausgehend, mit Phenylhydrazin einen Ringschluß zum 1-Phenyl-3-methyl-4-dibenzyl-5-pyrazolon zu erreichen. Auch Giua[1]) hatte dies vergeblich versucht. Man erhielt aus Dibenzyl-acet-essigester und Phenyl-hydrazin nur ein Phenyl-hydrazon, das sich auf keine Weise, auch nicht durch Kochen mit Mineralsäure oder Eisessig, zum Ringschluß bringen ließ.

Zu dem gewünschten Pyrazolon versuchte man nun auf einem anderen Wege zu kommen, nämlich durch Benzylieren von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon mittels alkoholischer Alkoholatlösung und Benzylchlorid. Die entstandene Verbindung schmolz

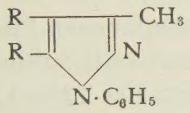
1) C. 1916, II, 660.

bei 140—141°. Doch da ihre Konstitution nicht ganz sicher war, wurden keine weiteren Untersuchungen mehr unternommen.

Wenn man annimmt, daß die Schwefelsäure unmittelbar nach dem Zufügen zu den Oxypyrazolinen aus ihnen Wasser abspaltet, so müßten Radikale vom

Schema  entstehen.

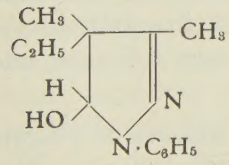
Diese Radikale würden dann um so schneller in die Pyrazole

 übergehen, je geringer die Haftfestigkeit von R ist. Aus den beschriebenen Versuchen würde sich dann ergeben, daß Methyl eine größere Haftfestigkeit besitzt als Äthyl. Über die Haftfestigkeit des Propyls läßt sich nichts aussagen wegen der Komplikation in dieser Versuchsreihe.

In den folgenden Abschnitten sind Oxypyrazoline mit zwei verschiedenen Gruppen in 4-Stellung zu Haftfestigkeitsuntersuchungen herangezogen worden.

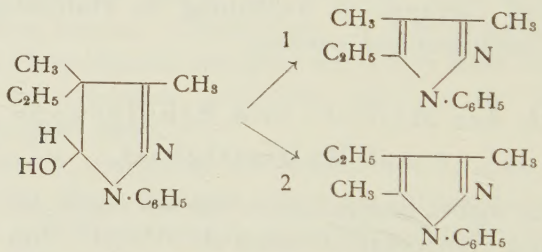
Vergleich der Methyl- und Äthylgruppe in Bezug auf Haftfestigkeit.

Aus dem soeben besprochenen Versuch ergab sich, daß Äthyl eine geringere Haftfestigkeit besitzt als Methyl. Nun untersuchte man ein Oxypyrazolin, in welchem sich in 4-Stellung ein Methyl und Äthyl nebeneinander befanden:

 Um diesen Körper zu erhalten, ging man vom Methyl-äthyl-acet-essigester aus. Mit Phenylhydrazin lieferte er das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-äthyl-5-pyrazolon (Smp. 25,5 bis 27,5°), das durch Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol in das gewünschte Oxypyrazolin (Smp. 95,5°) übergeführt wurde. Bei der Abspaltung von Wasser aus diesem Körper mit Hilfe von konz.

Schwefelsäure ließ sich wieder auf Grund der Pyrazolin-Reaktion nachweisen, daß die Pyrazolbildung nach 2—3 Min. beendet war. Dies steht im Einklang mit dem Ergebnis der Untersuchung über die Wanderung von Äthyl im 1-Phenyl-3-methyl-4,4-diäthyl-5-oxypyrazolin. — Das entstandene Pyrazol war ein schwach gelbliches Öl vom Siedep. 280° bei 760 mm und 154° bei 15 mm. In alkoholischer Lösung gab diese Substanz in annähernd quantitativer Ausbeute ein tief gelb gefärbtes, in langen Prismen kristallisierendes Pikrat A vom Schmelzp. 112° und eine ganz geringe Menge eines Pikrates B vom Schmelzp. 95—96°. Der Mischschmelzpunkt der beiden Pikrate lag bei 91—98°. Vorweg sei bemerkt, daß es nicht gelang, die Zugehörigkeit des Pikrates B zu irgend einem Isomeren festzustellen. Vielleicht war es ein Gemisch von Pikrat (112°) mit dem später beschriebenen Pikrat (114,5°). In alkoholischer Lösung gab das Pyrazol mit Sublimat eine weiße Verbindung, die Prismen bildete und bei 120—121° schmolz.

Da bei der Wasserabspaltung aus dem 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-äthyl-5-oxypyrazolin zwei Isomere entstehen können



so vermutete man, daß die beiden Pikrate A und B den beiden möglichen Isomeren 1 u. 2 entsprechen würden und zwar in der Weise, daß das als Hauptprodukt entstandene Pikrat A vom Schmelzp. 112° dem Pyrazol 1 zukäme. Um dies einwandfrei festzustellen, mußten die beiden möglichen Isomeren auf einem anderen Wege hergestellt werden.

Das 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-äthyl-pyrazol, welches im obigen Schema mit 2 bezeichnet ist, gewann man aus 3-Äthyl-acetyl-aceton und Phenylhydrazin. Der entstehende Körper ist fest, schmilzt bei 76—78° und siedet unter 15 mm Druck bei 159°. In alkoho-

lischer Lösung gibt das Pyrazol ein in mattgelben Plättchen kristallisierendes Pikrat vom Smp. 114,5°. Mit Sublimat bildet es in alkoholischer Lösung eine Doppelverbindung vom Smp. 135—139°. Der Mischschmelzpunkt der beiden Pikrate vom Smp. 114,5° und vom Smp. 112° zeigte eine Depression von 10°, denn das Gemisch schmolz zwischen 98° u. 102°. Also sind die beiden Pikrate und die dazu gehörigen Pyrazole nicht identisch. Auch Farbe und Kristallform der beiden Pikrate sind verschieden. Aus den Tatsachen darf mit einiger Wahrscheinlichkeit der Schluß gezogen werden, daß aus 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-äthyl-5-oxypyrazolin beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure die Äthylgruppe infolge ihrer geringeren Valenzbeanspruchung von der 4-Stellung in die 5-Stellung wandert und das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-äthylpyrazol entsteht.

Um diese Ansicht sicher zu beweisen, mußte man versuchen, das durch Wanderung erhaltene Pyrazol auf einem anderen Wege herzustellen. Ein Verfahren dafür ist von Balbiano[1]) beschrieben. Aus 1-Propionyl-1-methyl-aceton

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$$

und Phenylhydrazin gewann er nämlich ein Produkt, das eines der beiden Pyrazole:

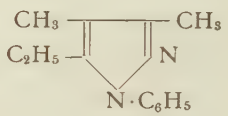
(a) und (b)

oder ein Gemisch beider Isomerer sein konnte. Eine Entscheidung konnte Balbiano nicht treffen. Wenn es gelang, bei dieser Reaktion einen Körper zu isolieren, der identiseh war mit dem durch Wanderung der C_2H_5-Gruppe erhaltenen, so war dessen Konstitution bestimmt. Denn da bei dem Balbianoschen Verfahren die Verbindung:

nicht entstehen konnte, so blieb nur die Formel (b) für den fraglichen Körper übrig.

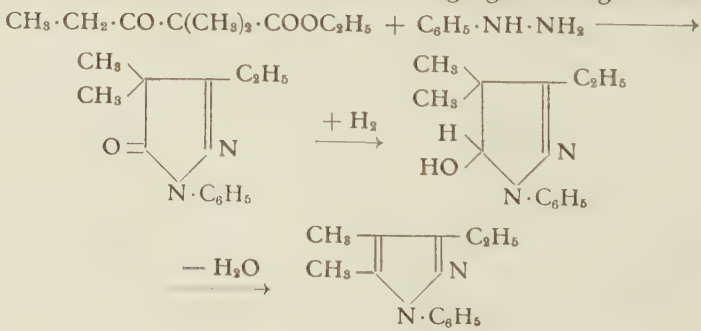
1) G. **23,** I, 323 (1893).

Bei der Wiederholung des Balbianoschen Versuchs erhielt man ein pyrazolähnlich riechendes Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 283° und unter 12 mm bei 150° siedete. In methylalkoholischer Lösung gab der Stoff ein tief gelb gefärbtes, in langen Prismen kristallisierendes Pikrat vom Smp. 112°. Dieses Pikrat besaß also denselben Schmelzpunkt wie das des durch Wasserabspaltung aus 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-äthyl-5-oxypyrazolin erhaltenen Pyrazols und gab mit diesem keine Schmelzpunktsdepression. Auch die Kristallformen beider Pikrate erwiesen sich unter dem Mikroskop als gleich.



Es war also in beiden Fällen das Pyrazol: entstanden, und damit war bewiesen, daß bei der Abspaltung von Wasser aus dem 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-äthyl-5-oxypyrazolin das Äthyl von der 4- in die 5-Stellung gewandert ist, also Äthyl weniger fest haftet als Methyl. Aus dem Filtrat vom Pikrat (112°) des nach Balbiano dargestellten Pyrazols schied sich nach dem Eindunsten noch eine geringe Menge eines Pikrates vom Smp. 87—94° ab. Der Schmelzpunkt konnte trotz viermaligen Umkristallisierens (zwei Mal aus Alkohol, zwei Mal aus Äther) nicht schärfer erhalten werden.

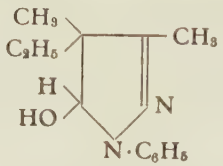
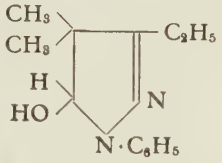
Wie bereits bemerkt, können aus Propionyl-methyl-aceton und Phenylhydrazin zwei Isomere entstehen. Wenn auch eine weitere Sicherung des eben geführten Strukturbeweises nicht erforderlich war, so schien es doch zweckmäßig, der Vollständigkeit halber auch das isomere 1-Phenyl-3-äthyl-4,5-dimethyl-pyrazol auf einem andern Wege darzustellen und mit den beschriebenen Verbindungen zu vergleichen. Zu diesem Zweck ging man folgenden Weg:



Der in der Literatur noch nicht erwähnte Dimethyl-propionyl-essigsäureäthylester wurde aus dem bereits bekannten Propionyl-propionsäureäthylester[1]) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ durch Behandlung mit Jodmethyl und Natriumalkoholat gewonnen. Der Ester siedete unter 14 mm Druck bei 83° und lieferte mit Phenylhydrazin das 1-Phenyl-3-äthyl-4,4-dimethyl-5-pyrazolon, ein gelbliches Öl von Tabakgeruch, das unter gew. Druck bei 310° siedet und im Vakuum bei 11 mm den Sdp. 177° zeigt. Dieses Pyrazolon, mit Natrium in siedendem Amylalkohol rduziert, ergibt das 1-Phenyl-3-äthyl-4,4-dimethyl-5-oxypyrazolin, weiße, prismatische Kristalle vom Smp. 79—80,5°. Aus diesem Oxypyrazolin erhielt man durch Wasserabspaltung mit konz. Schwefelsäure das gewünschte Isomere, das 1-Phenyl-3-äthyl-4,5-dimethyl-pyrazol, dessen Sdp. unter 760 mm bei 282° und unter 12 mm bei 156° liegt. In alkoholischer Lösung liefert das Pyrazol ein leuchtend gelbes Pikrat vom Smp. 110—111°. Dieses Pikrat gab mit den Pikraten der isomeren Pyrazole Depressionen der Schmelzpunkte. In alkoholischer Lösung entstand mit Sublimat ein Doppelsalz, das kleine, weiße, prismatische Kristalle vom Smp. 130—130,5° bildet. Die Natur des Pikrates vom Smp. 87–94°, das als geringes Nebenprodukt bei der Darstellung des Pikrates (112°) bei dem Versuch nach Balbiano auftrat, konnte nicht aufgeklärt werden. Vielleicht handelt es sich um ein Gemisch der Pikrate (110–111°) u. (112°). Jedenfalls ist bewiesen, daß das Phenylhydrazin fast nur mit der CH_3CO-Gruppe des 1-Propionyl-methyl-acetons reagiert hat. In der Tabelle I sind die drei isomeren Pyrazole noch einmal zusammengestellt.

[1]) Hellon und Oppenheim, B. **10**, 699 (1877).

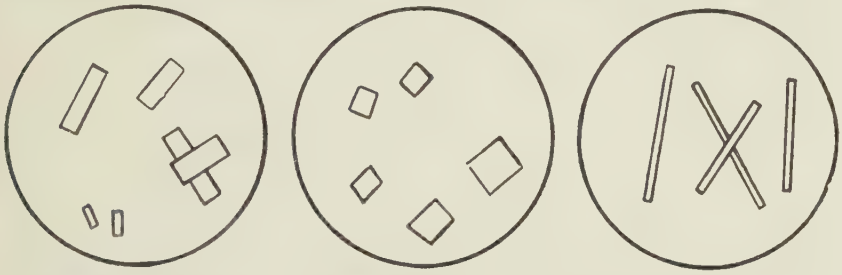
Tabelle I.

Formel	Darstellung aus	Smp.	Sdp.	Aussehen des Pikrates[1])	Smp. des Pikr.	Smp. der $HgCl_2$-Verb.
	1.  2. $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$	—	280° (760mm) 154° (15 mm)	tief gelb; lange Prismen	112°	120—121°
	$CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH$	76-78°	159° (15 mm)	mattgelb; flache Kristallplättchen	114½°	135—139°
		—	282° (760mm) 156° (15 mm)	leuchtend gelb; Nadeln.	110—111°	130—130½°

1) Kristallform unter dem Mikroskop, s. Abb. I.

Abbildung I.

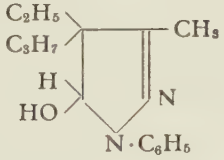
Kristallformen der Pikrate unter dem Mikroskop.



Schmelzpunkt 112° Schmelzpunkt 114,5° Schmelzpunkt 110—111°

Vergleich der Äthyl- und Propylgruppe.

Die Untersuchung der Haftfestigkeit von Äthyl und Propyl sollte an dem 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-4-propyl-5-oxypyrazolin



vorgenommen werden. Um zu diesem Körper zu gelangen, stellte man zunächst aus Äthyl-propyl-acetessigester und Phenylhydrazin das 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-4-propyl-5-pyrazolon dar. Es ist ein zähes, gelbliches Öl, das unter 12 mm Druck bei 181° siedet. Leider gelang es nicht durch Reduktion dieses Pyrazolons ein einheitliches Oxypyrazolin zu gewinnen. Es entstand ein harziges Produkt, daß sich nicht destillieren ließ; auch konnte man aus ihm keine Kristalle isolieren. Doch zeigte das fragliche Produkt die Pyrazolinreaktion genau wie die anderen Oxypyrazoline. Konz. Schwefelsäure wirkte lebhaft auf das Harz ein. Das Reaktionsgemisch zeigte noch $1^1/_2$ Stunden lang die Pyrazolinreaktion, was nach den Versuchen an den entsprechenden Diäthyl- und Dipropyl-Körpern nicht zu erwarten war. Das Einwirkungsprodukt war ein schwach gelb gefärbtes Öl, das denselben Geruch wie die vorhin beschriebenen Pyrazole besaß. Es

siedete unter gewöhnlichem Druck bei 295—297°, unter 12 mm bei 173—175°. Wenn das ursprünglich harzige Produkt das gewünschte Oxypyrazolin enthielte, so konnten mit konz. Schwefelsäure daraus die Pyrazole

oder ein Gemisch von beiden entstanden sein. Als die erwähnten Reaktionen in einem Vorversuch durchgeführt wurden, erhielt man aus dem Endprodukt, dem Pyrazol, in alkoholischer Lösung ein Pikrat, das bei 127—128° schmolz. Als man die Versuchsreihe mit der Hauptmenge der Substanz wiederholte, gelang es jedoch nicht das Pikrat wiederzuerhalten. Dagegen wurde in alkoholischer Lösung eine Doppelverbindung mit Sublimat vom Schmelzp. 133—135° gewonnen.

Um nun festzustellen, ob die Äthyl- oder Propyl-Gruppe gewandert war, mußte man die beiden möglichen Isomeren auf einem andern Wege darstellen.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-propyl-pyrazol:

sollte aus dem Äthyl-butyryl-aceton

$$C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$$

und Phenylhydrazin gewonnen werden. Doch konnte man nicht wissen, mit welcher Oxo-Gruppe das Phenylhydrazin reagierte. Es konnten deshalb zwei Isomere entstehen oder ein Gemisch beider:

Man erhielt bei der Reaktion ein gelbliches, pyrazolähnlich riechendes Öl vom Siedep. $_{12}$ 175°. Das Pyrazol bildet ein safrangelbes Pikrat, das in zwei Modifikationen existiert: einer labilen vom Schmelzp. 53—65° und einer stabilen vom Schmelzp. 84—85°. Ferner liefert die Base eine Sublimat-Anlagerungsverbindung vom Schmelzp. 127°.

Ob es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein Pyrazolgemisch oder um eine einheitliche Substanz handelte, konnte nicht festgestellt werden. Jedenfalls ließ sich dieses Pyrazol mit dem aus dem harzigen Oxypyrazolin erhaltenen nicht identifizieren.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-5-äthyl-pyrazol stellte man aus dem Propionyl-acetyl-propyl-methan $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot CH_3$ dar, wobei aus Analogiegründen

(vgl. die Darstellung von 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diäthyl-pyrazol aus $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ und von 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-äthyl-pyrazol aus $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$) anzunehmen war, daß das Phenylhydrazin mit der $CH_3 \cdot CO$-Gruppe reagieren würde.

Das Propionyl-acetyl-propyl-methan [1]) gewann man aus der Natriumverbindung des Acetyl-propionyl-methans $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ [2]) durch Erhitzen mit Propyljodid in der Schüttelbombe auf 180°. Aus dem Propionyl-acetyl-propyl-methan und Phenylhydrazin entstand ein Pyrazol von Siedep. $_{12}$ 172°. Dieses gab eine Sublimatverbindung vom Schmelzp. 136—137°, ferner ein mattgelbes Pikrat vom Schmelzp. 84—87°. Doch auch dieses Pikrat, dessen Einheitlichkeit dahingestellt bleiben muß, stimmt in seinen Eigenschaften mit dem aus dem harzigen Oxypyrazolin erhaltenen Pyrazol nicht überein.

Da man bei dem 1-Phenyl-3-methyl-4,4-dipropyl-5-oxypyrazolin gefunden hatte, daß z. T. eine Abspaltung von Propyl stattgefunden hat, wurde auch bei dem 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-4-propyl-5-oxypyrazolin die Möglichkeit der Abspaltung einer Gruppe in Erwägung gezogen. Das fragliche Pikrat (127-128°) war verschieden von dem Pikrat (110—113°) des 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazols. Doch war es identisch mit dem Pikrat (129,5—130°) von dem 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazol:[3])

1) Morgan, C. 1926, I, 1657.

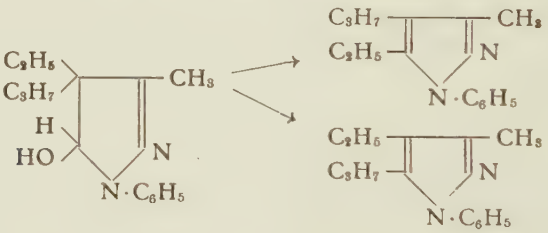
2) B. **22**, 1014 (1889).

3) Stoermer: A. **352**, 331 (1907). Herrn Prof. Stoermer danke ich für Überlassung dieses Pyrazols und anderer Vergleichspräparate.

Man hat also in dem Vorversuch, in dem man das Pikrat (127 bis 128°) erhalten hatte, kein Wanderungsprodukt, sondern ein Abspaltungsprodukt, nämlich das 1 = Phenyl = 3 = methyl = 4 = äthyl= pyrazol bekommen, was aber allerdings nicht analysiert worden ist. Im Hauptansatz scheint aber die Reaktion einen anderen Verlauf genommen zu haben als in dem Vorversuch. Erstens stimmte die Analyse des im Hauptansatz erhaltenen Pyrazols auf einen Körper $C_{15}H_{20}N_2$ und zweitens war die Sublimatverbindung (133—135°) verschieden von dem entsprechenden Derivat (123 bis 125°) des Stoermerschen Pyrazols.

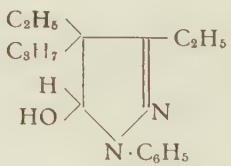
Ein Gemisch beider Substanzen zeigte eine Schmelzpunkts= erniedrigung auf 99—111°.

Da es nicht gelang, von dem im Hauptansatz erhaltenen Pyrazol ein Pikrat zu erhalten, so kann man über die Struktur dieses Pyrazols nichts aussagen. Es bleibt also die Frage noch offen, welche Gruppe bei dieser Reaktion:



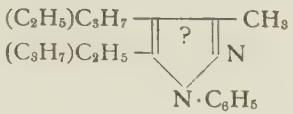
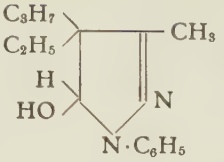
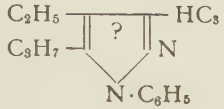
gewandert ist.

Die Lösung des gleichen Problems sollte daher nochmals an folgendem Oxypyrazolin:

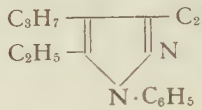


versucht werden. In der Tabelle II sind die Pyrazole dieser Ver= suchsreihe zusammengestellt.

Tabelle II.

Formel	Darstellung aus	Sdp.	Aussehen der Pikrate	Smp. der Pikr.	Smp. der $HgCl_2$-Verb.
		295–297° (760 mm) 173–175° (12 mm)			133–135°
	$C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot CH_3$	172° (12 mm)	Mattgelbe, monokline Prismen	84-87°	136–137°
	$C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$	175° (12 mm)	Safrangelbe, sechseckige Plättchen	labil: 53-65° stabil: 84-85°	127°

Zur Darstellung des 1-Phenyl-3,4-diäthyl-4-propyl-5-oxy-pyrazolins schlug man den analogen Weg ein wie zur Darstellung des entsprechenden 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-4-propyl-5-oxy-pyrazolins. Man erhielt auch wieder ein schmieriges Produkt, das mit konz. Schwefelsäure weiter verarbeitet wurde. Dabei erhielt man ein pyrazolartig riechendes Öl vom Siedep.$_{16}$ 175—180°, das ein Pikrat vom Schmelzp. 103,5—105,5° und mit Sublimat ein Anlagerungsprodukt vom Schmelzp. 105—108° lieferte. Dieses Pyrazol erwies sich in allen Punkten identisch mit dem 1-Phenyl-3,5-diäthyl-4-propyl-pyrazol:

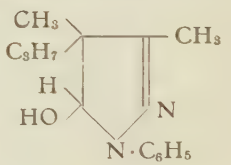


das aus dem Propyl-dipropionyl-methan $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot C_2H_5$ und Phenylhydrazin erhalten worden war.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist also, daß das Äthyl vor dem Propyl gewandert ist, daß also das Äthyl eine geringere Haftfestigkeit besitzt als das Propyl.

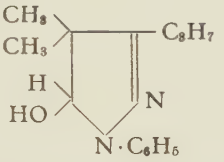
Vergleich des Methyls und Propyls in Bezug auf Haftfestigkeit.

Die Haftfestigkeit des Methyls und Propyls sollte an dem 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-propyl-5-oxy-pyrazolin



untersucht werden. Als man diese Versuchsreihe begann, wußte man noch nicht, daß aus einem derartigen Oxypyrazolin statt Wasser auch Alkyl abgespaltet werden kann. Man rechnete vielmehr damit, daß an dem erwähnten Oxypyrazolin bei Abspaltung von Wasser mittels konz. Schwefelsäure Wanderung einer Gruppe eintreten würde. Man rechnete ferner damit, daß bei dieser Wasserabspaltung zwei isomere Pyrazole entstehen konnten, in denen einmal Methyl und das andere Mal Propyl gewandert war. Um ein derartiges Gemisch besser zu trennen, schien es ratsam zu sein, die beiden möglichen Isomeren auf einem anderen Wege herzustellen, um sie schon vorher kennen zu lernen. Der Vollständigkeit halber wurde auch das 1-Phenyl-3-propyl-4,5-dimethyl-pyrazol hergestellt. In der Tab. III sind die Eigenschaften der drei Isomeren zusammengestellt.

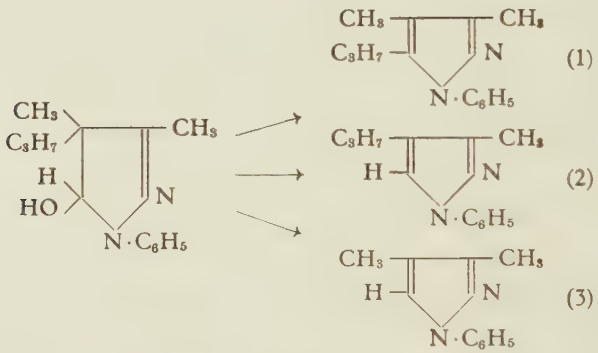
Tabelle III.

Formel	Dargestellt aus	Sdp.	Aussehen der Pikrate [1])	Smp. der Pikrate	Smp. der $HgCl_2$-Verb.
	$CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot CH_3$	166° (11 mm)	Mattgelbe rhombische Plättchen	99–100°	127,5–128,5°
	$C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$	190–192° (33 mm)	Leuchtend gelbe, lange Nadeln	75–76°	102–104°
		180–185° (35 mm)	Etwas heller als Pikrat (75–76°). Würfelartige Kristalle.	72–74°	110–112°

1) Kristallform unter dem Mikroskop, s. Abb. II.

Das Pyrazol, das mit konz. Schwefelsäure aus dem 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-propyl-5-oxypyrazolin erhalten wurde, war jedoch verschieden von sämtlichen Pyrazolen, die in Tab. III zusammengestellt sind. Das Pikrat dieses Pyrazols vom Schmelzpunkt 120—123° war vielmehr identisch mit dem Pikrat (122,5°) des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazols: [1])

Die Analysen des Pyrazols zeigten, daß man folgende drei Möglichkeiten in Erwägung ziehen mußte:



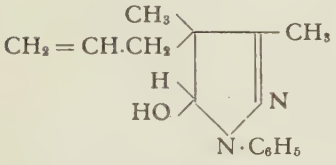
Die Analysen könnten für die Möglichkeit (2) stimmen. Da aber aus dem Reaktionsprodukt in der Hauptsache das Pikrat des Pyrazols (3) isoliert wurde, so muß man letzthin annehmen, daß man es mit einem Gemisch der Pyrazole (3) und (1) zu tun hat. Doch gelang es nicht, neben dem Pikrat des Stoffes (3) noch ein anderes Pikrat zu erhalten.

Es konnte also nur festgestellt werden, daß bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-propyl-5-oxypyrazolin mindestens zum Teil eine Abspaltung des Propyls stattgefunden hat.

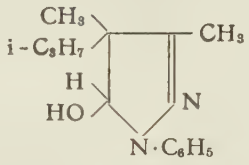
1) Stoermer, A. **352,** 330 (1907).

Über die Haftfestigkeit des Allyls und Isopropyls im Vergleich mit dem Methyl.

Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-allyl-5-oxypyrazolin und auf das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-isopropyl-5-oxypyrazolin



und

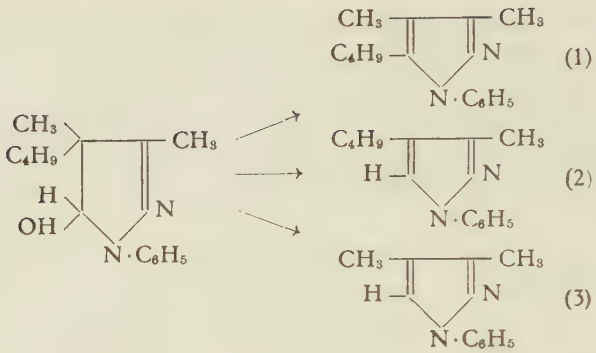


verlief analog wie in der vorigen Versuchsreihe. Denn es stellte sich heraus, daß die Pikrate der Reaktionsprodukte identisch waren mit dem Pikrat (122,5°) des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazols. Obwohl die Analysenresultate wieder auf das Vorliegen von Pyrazolgemischen hindeuten, gelang es nicht mit Hilfe von Pikrinsäure irgend welche Nebenprodukte zu fassen. Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das zweite der beiden Oxypyrazoline ist z. T. die schwerere Gruppe abgespaltet worden. Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das entsprechende Allyl-oxypyrazolin kann man auf Grund der Analysen und der Menge des aus dem Reaktionsprodukt isolierten Pikrats vom zweifach methylierten Pyrazol jedenfalls sagen, daß vorwiegend eine Abspaltung des Allyls eingetreten ist.

Nachdem die Versuchsreihe anders verlaufen war, als man vermutet hatte, konnte das aus dem 3-Allyl-acetyl-aceton hergestellte 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-allyl-pyrazol als Vergleichspräparat nicht in Betracht kommen.

Vergleich des Methyls und Butyls in Bezug auf Haftfestigkeit.

Auf Grund der Erfahrungen aus den vorigen Versuchsreihen rechnete man bei der Einwirkung der konz. Schwefelsaäure auf das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-butyl-5-oxypyrazolin von vornherein mit drei Möglichkeiten:



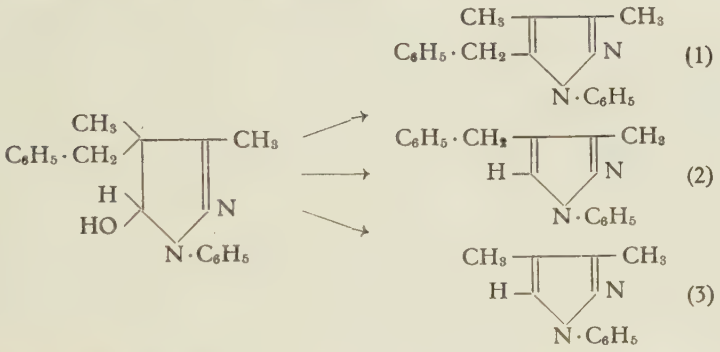
Die Analysen vom Reaktionsprodukt sprechen dafür, daß ein Gemisch von Pyrazolen vorlag, in dem aber überwiegend das Pyrazol (3) enthalten war. Aus dem Pyrazolgemisch ließen sich mit Hilfe von Pikrinsäure zwei verschiedene Pikrate isolieren, und zwar 88% des Pikrates (122,5) vom Pyrazol (3) und 12% eines Pikrates vom Schmelzp. 99—100°. Die Analyse dieses letzteren Pikrates stimmt zwar auf ein Pikrat des Pyrazols (2) aber dieses Pikrat war doch nicht identisch mit dem Pikrat (89,5—91°) des auf anderem Wege hergestellten Pyrazols (2). Die Zugehörigkeit des Pikrates (99—100) konnte nicht festgestellt werden. Doch könnte man noch an folgende beiden Möglichkeiten denken: Das Pikrat könnte nämlich zu dem 1-Phenyl-3-methyl-5-butyl-pyrazol gehören, wobei man anzunehmen hätte, daß bei der Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf das betr. Oxypyrazolin Abspaltung von Methyl und Wanderung des Butyls von der 4- in die 5-Stellung stattgefunden hat. Die andere Möglichkeit wäre die, daß das Pikrat (99—100°) zu dem Pyrazol (1) gehören würde. Dann wäre allerdings die Analyse dieses Pikrates nicht richtig.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist, daß bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-butyl-5-oxypyrazolin zum größten Teil eine Abspaltung des Butyls stattgefunden hat.

Vergleich des Benzyls und Methyls in Bezug auf Haftfestigkeit.

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das 1-Phenyl-

3,4-dimethyl-4-benzyl-5-oxypyrazolin rechnete man wieder mit drei Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes:



Tatsächlich erhielt man auch bei der Reaktion zwei Produkte, nämlich 80% des Pyrazols (3) und 20% eines Stoffes vom Schmelzp. 82—83°, dessen Natur aber wiederum nicht bestimmt werden konnte. Man hielt ihn zunächst für das Pyrazol (2) doch da dieses Pyrazol (2) bekannt ist[1]) und zur Verfügung stand, konnte man beide Stoffe vergleichen und ihre Nichtidentität nachweisen. Analog wie in der vorigen Versuchsreihe bleibt die Frage offen, ob dieser Stoff das 1-Phenyl-3-methyl-5-benzylpyrazol oder das Pyrazol (1) ist. Die Analysen konnten auch keine Entscheidung geben. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist, daß bei der Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-benzyl-5-oxypyrazolin zum größten Teil eine Abspaltung des Benzyls stattgefunden hat.

Auf Versuche über ein 4-Methyl-4-phenyl-oxypyrazolinderivat, die von besonderem Interesse gewesen wären, mußte leider verzichtet werden, da man bei der Beschaffung des Ausgangsmaterials, des Methyl-phenyl-acetessigesters auf zu große Schwierigkeiten stieß.

Zusammenfassung.

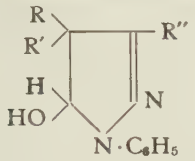
Der ursprüngliche Plan, die relative Haftfestigkeit von Alkylen am Kohlenstoff an den Produkten der Wasserabspaltung aus

1) Stoermer, A. **352**, 343 (1907).

4,4-Dialkyl-5-oxypyrazolinen zu studieren, hat sich nur in sehr beschränktem Umfang durchführen lassen, da bereits bei den Propylverbindungen neben dem Austritt von Wasser an dessen Stelle Abspaltung eines Alkohols stattfindet. Indessen gestattet auch diese Reaktion gewisse Schlüsse auf die Haftfestigkeit der an dem gleichen C-Atom gebundenen Radikale, da die Neigung zum Hinübergleiten an das benachbarte C-Atom und das Bestreben zum Austritt in Form eines Alkohols Hand in Hand gehen dürfte.

Auf Grund der festgestellten Tatsachen und der soeben ausgesprochenen Überlegung lassen sich die Hauptergebnisse meiner Untersuchungen in der folgenden Tabelle zusammenfassen:

Tabelle IV.



Wanderung von	Abspaltung von	Relative Haftfestigkeit
$R = CH_3$; $R' = CH_3$; $R'' = CH_3$	CH_3		
$R = CH_3$; $R' = CH_3$; $R'' = C_2H_5$	CH_3		
$R = CH_3$; $R' = CH_3$; $R'' = C_3H_7$	CH_3		
$R = C_2H_5$; $R' = C_2H_5$; $R'' = CH_3$	C_2H_5		
$R = C_3H_7$; $R' = C_3H_7$; $R'' = CH_3$	?[1]	C_3H_7	
$R = CH_3$; $R' = C_2H_5$; $R'' = CH_3$	C_2H_5		$C_2H_5 < CH_3$
$R = C_2H_5$; $R' = C_3H_7$; $R'' = CH_3$	?[2]	C_3H_7 (z.T.)	
$R = C_2H_5$; $R' = C_3H_7$; $R'' = C_2H_5$	C_2H_5		$C_2H_5 < C_3H_7$
$R = CH_3$; $R' = C_3H_7$; $R'' = CH_3$		C_3H_7 (z.T.)	$C_3H_7 < CH_3$
$R = CH_3$; $R' = i\text{-}C_3H_7$; $R'' = CH_3$		$i\text{-}C_3H_7$ (z.T.)	$i\text{-}C_3H_7 < CH_3$
$R = CH_3$; $R' = C_4H_9$; $R'' = CH_3$		C_4H_9 (z.gr.T.)	$C_4H_9 < CH_3$
$R = CH_3$; $R' = C_3H_5$; $R'' = CH_3$		C_3H_5 (z.gr.T.	$C_3H_5 < CH_3$
$R = CH_3$; $R' = C_7H_7$; $R'' = CH_3$		C_7H_7 (z.gr.T.)	$C_7H_7 < CH_3$

1) Ob neben der Abspaltung des Propyls noch eine Wanderung desselben stattgefunden hat, konnte nicht festgestellt werden.

2) Ob neben der Abspaltung des Propyls noch eine Wanderung des Propyls oder des Äthyls stattgefunden hat, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es können deshalb keine Schlüsse auf die Haftfestigkeit dieser Gruppe gezogen werden.

Die Tabelle IV bestätigt im Wesentlichen die Schlüsse, die Meerwein aus seinen bekannten Untersuchungen über die Pinakolin-Umlagerung gezogen hat. Denn hier und dort erweist sich Methyl als das am festesten gebundene Alkyl; alle bisher untersuchten homologen Radikale haften loser. Aber die Abnahme der Haftfestigkeit erfolgt auch hier nicht stetig, denn Propyl löst sich weniger leicht los als Äthyl, während beim Butyl wiederum ein Sinken der Haftfestigkeit zu verzeichnen ist.

Aber diese Haftfestigkeitsreihe gilt nur für die Bindung am C; denn beispielsweise bei N-Verbindungen hat man umgekehrt festgestellt, daß Methyl am lockersten gebunden ist und die Haftenergie mit zunehmender Größe der Radikale steigt. Die Stärke der Bindung hängt also von beiden Komponenten ab.

Zusätze.

Allgemeines über die Pikrate der 1-Phenyl-3,4,5-trialkyl-pyrazole und der 1-Phenyl-3,4-dialkyl-pyrazole.

Es war eine auffällige Tatsache, daß die Pikrate der 1-Phenyl-3,4,5-trialkyl-pyrazole in Alkohol und Äther sehr leicht und die Pikrate der 1-Phenyl-3,4-dialkyl-pyrazole ziemlich schwer löslich waren. Während man die letzteren mit Leichtigkeit durch Zusammengeben einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung und Pyrazol-Lösung erhielt, bereitete die Darstellung der ersteren bisweilen Schwierigkeiten; denn bei zu schnellem Verdunsten des Lösungsmittels erhielt man sie ölig. Nur durch sehr langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels, was oft tagelang dauerte, konnte man Sie kristallisiert erhalten. Diesem Umstand ist es vielleicht zuzuschreiben, daß man in einigen Versuchsreihen, neben dem Pikrat des 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazols nicht das Pikrat des 1-Phenyl-3,4,5-trialkyl-pyrazols erhalten hat.

Die Farbreaktion der 1-Phenyl-3,4,4-trialkyl-pyrazolone,

welche mit konz. Schwefelsäure und Bichromat erhalten werden kann, ist in sofern interessant, als ein Zusammenhang zu be-

stehen scheint zwischen der Beständigkeit der Färbung und der Farbtönung einerseits und der Substitution in 4-Stellung andererseits. Fast alle Pyrazolone dieser Art, welche untersucht worden sind, geben in konz. schwefelsaurer Lösung mit einigen Tropfen Bichromatlösung eine tiefe Blaufärbung, welche etwa $^1/_2$ Min. bestehen bleibt. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Färbung sofort zerstört. Bei dem untersuchten Pyrazolon mit zwei Allylgrupen in 4-Stellung ist die Blaufärbung auffällig unbeständiger; denn unmittelbar nach dem Entstehen der Färbung verschwindet diese wieder. Ganz abweichend verhält sich aber das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-benzyl-5-pyrazolon, welches mit konz. Schwefelsäure und Bichromat keine Färbung gibt. Dieses Pyrazolon gibt indessen in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Bichromat eine ziemlich beständige Blau-Violett-Färbung.

Die 1-Phenyl-3,4-dialkyl-5-pyrazolone, sowie das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon, geben mit konz. Schwefelsäure und Bichromat eine sehr unbeständige, schwache Blau-Grün-Färbung. Das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon gibt mit konz. Schwefelsäure und Bichromat keine Färbung.

Spektrochemische Untersuchungen

wurden an einigen Pyrazolen und Pyrazolonen ausgeführt. Die Ergebnisse der an den Pyrazolen angestellten Messungen decken sich einigermaßen mit denjenigen von v. Auwers und Ernst.[1]) Die untersuchten Pyrazolone zeigten eine höhere Exaltation als die Pyrazole.

1) Z. ph. Ch. **122,** 217 (1926).

Praktischer Teil.

1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-5-pyrazolon.

Diesen Körper stellte man nach der Vorschrift von Knorr[1]) durch Kondensation von Dimethylacetessigester mit Phenylhydrazin dar, wobei zunächst das Phenylhydrazon entsteht. Die Bildung des Phenylhydrazons vollzieht sich auf dem siedenden Wasserbad. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß eine Probe des Reaktionsgemisches keine Einwirkung auf Fehlingsche Lösung mehr gibt. Im Ölbad bei 180° wird dann der Ringschluß erzwungen. Das Ende dieser Reaktion erkennt man folgendermaßen: Eine Probe des Reaktionsgemisches wird mit konz. Salzsäure gekocht. Noch nicht in Reaktion getretenes Phenylhydrazon wird von der Säure gespaltet, und das dabei entstehende Phenylhydrazin kann mittels Fehlingscher Lösung nachgewiesen werden. Aus 12,2 g Dimethyl-acetessigester und 8,5 g Phenylhydrazin erhielt man 5,5 g reine Substanz vom Schmelzp. 54°; ferner wurde beobachtet: Siedep. $_{750}$ 300–303° und Siedep. $_{12}$ 158–160°. Der Stoff gibt mit konz. Schwefelsäure und Bichromatlösung eine tiefe Blaufärbung, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet und auch ohne Verdünnung mit Wasser nur eine kurze Zeit bestehen bleibt.

1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-5-oxypyrazolin.

Es gelang nicht, nach der Vorschrift von Knorr[2]) diesen Körper rein zu erhalten. Stets blieb die Reduktion von dem 1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-5-pyrazolon unvollständig, was man auch qualitativ daran erkannte, daß das Reaktionsprodukt noch mit konz. Schwefelsäure und Bichromat die tiefe Blaufärbung zeigte. Erst nach viermaligem Umkristallisieren bekam man geringe

1) A. **238**, 165 (1887).
2) B. **36**, 1275 (1903).

Mengen des Reduktionsproduktes vom Schmelzp. 118°, den auch Knorr angibt. Das Oxypyrazolin zeigt die Knorrsche Pyrazolinreaktion (Rotviolettfärbung mit Säure und einem Oxydationsmittel: Bichromat, Ferrichlorid oder Nitrit). Die Färbung ist lange Zeit beständig.

Folgendermaßen ließ sich die Reduktion des Pyrazolons zum Oxypyrazolin glatt durchführen: 2 g Oxoprodukt löst man in trockenem Amylalkohol und trägt in die siedende Flüssigkeit 10 g Natrium in kleinen Stücken ein. Wenn alles Natrium gelöst ist, wird der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Der Kolbenrückstand wird in Äther aufgenommen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers bleiben Kristalle zurück, die nach einmaligem Umkristallisieren den Schmelzp. 118° zeigen. Die Ausbeute beträgt 1,3 g.

1-Phenyl-3,4,5-trimethyl-pyrazol.

Die Wasserabspaltung aus dem Oxypyrazolin verlief genau so, wie sie Knorr[1]) angibt. Man erhitzte jedoch nicht im Ölbade sondern auf dem siedenden Wasserbad. 1 g Oxypyrazolin erwärmte man mit 2,5 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad so lange, bis eine Probe nicht mehr die Knorr'sche Pyrazolinreaktion zeigte. Das dauerte etwa 1 Stunde. Das Produkt, das nach dem Versetzen des Reaktionsgemisches mit Natronlauge durch Wasserdampf übergetrieben wurde, stellte ein schwach gelb gefärbtes Öl dar, das bei 287—290° unter gew. Druck siedete. Im Gegensatz zu Knorr gelang es mir, das Pyrazol fest zu erhalten. Es kristallisiert aus Ligroin vom Siedep. 30° in weißen Nadeln vom Schmelzp. 31—32°.

In alkoholischer Lösung enstand das Pikrat, das schon Knorr beschrieben hat: hexagonale Kristalle von grünlich-gelber Farbe, die bei 116° schmelzen.

Äquimolekulare Mengen Pyrazol und Sublimat, beide in gesättigt-alkoholischer Lösung zusammengegeben, lieferten einen weißen Niederschlag feinster Nädelchen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz die Verbindung bei 167,5°. Knorr hingegen fand den Schmelzp. 131—132°. Er kristallisierte die

1) B. **36**, 1277 (1903).

Substanz aus verdünnter Salzsäure um und erhielt wahrscheinlich dabei ein zersetztes Produkt.

1-Phenyl-3-methyl-4,4-diäthyl-5-pyrazolon.

20 g Diäthyl-acetessigester und 11,6 g Phenylhydrazin wurden auf dem Wasserbad erwärmt, bis Phenylhydrazin nicht mehr nachzuweisen war. Dann wurde durch 4½-stündiges Erhitzen auf dem Ölbade bei 180° der Ringschluß zum Pyrazolon vollzogen und nach beendeter Reaktion das Produkt der Destillation unterworfen. Es siedete unter gew. Druck bei 311°, bei 11 mm bei 170°. Das zunächst hellgelbe Öl erstarrte beim Erkalten zu gelblichen Kristallbüscheln, die auf Ton vollkommen weiß wurden. Zum Umkristallisieren des Stoffes löst man ihn am besten in niedrig siedendem Petroläther und kühlt die Lösung in einer Kältemischung ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 51—52°. Die Ausbeute betrug 14 g reines Pyrazolon. Der Stoff zeigt mit konz. Schwefelsäure und Bichromat die charakteristische tiefe Blaufärbung, die auch das entsprechende Dimethylprodukt gibt. Der Körper löst sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht.

0,1030 g Subst.: 11,1 ccm N (14°, 750 mm).
$C_{14}H_{18}ON_2$. Ber. N 12,2, Gef. N 12,5.

1-Phenyl-3-methyl-4-diäththyl-5-oxypyrazolin.

Die Darstellung dieses Stoffes geschah analog der Darstellung des 4,4-Dimethyl-oxypyrazolins. Die beste Ausbeute erzielte man, wenn man nur kleine Ansätze von je 2 g Oxoprodukt reduzierte. Aus 2 g Oxoprodukt bekam man 0,6 g Oxypyrazolin. Das zunächst graue, ölige Reduktionsprodukt wurde durch Verreiben mit Petroläther vom Siedep. 40° in farblose Kristalle verwandelt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther vom Siedep. 70° schmolz die Substanz bei 94—95°. Unter dem Mikroskop erkennt man prismatische Kristalle. Das Produkt zeigt die Knorrsche Pyrazolinreaktion, ferner mit konz. Salzsäure eine Rotfärbung.

0,0811 g Subst.: 8,7 ccm N (16°, 742 mm).
$C_{14}H_{20}ON_2$. Ber. N 12,1. Gef. N 12,1.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-diäthyl-pyrazol.

Die Darstellung dieses Stoffes war analog der des entsprechenden Methylkörpers. Die Base ist ein schwach gelb gefärbtes Öl von eigenartigem, aromatischem Geruch. Der Siedepunkt liegt unter gew. Druck bei 284°, unter 15 mm bei 141°. Aus 1 g Oxypyrazolin erhielt man 0,45 g Pyrazol.

0,1104 g Subst.: 13 ccm N (18°, 741 mm).
$C_{14}H_{18}N_2$. Ber. N 13,1. Gef. N 13,2.

In alkoholischer Lösung gibt das Pyrazol in fast theoretischer Ausbeute ein Pikrat: dicke, leuchtend gelbe Nadeln. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt das Pikrat bei 89—91°.

In alkoholischer Lösung gibt das Pyrazol auch eine $HgCl_2$-Verbindung: weiße, kleine Plättchen; unter dem Mikroskop betrachtet, Quadrate und Rechtecke. Aus Alkohol umkristallisiert: Schmelzp. 142—145°.

Um die Konstitution des 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diäthyl-pyrazols sicher zu stellen, stellte man dieses Pyrazol noch auf einem anderen Wege dar.

10,4 g 3-Propionyl-äthyl-aceton [1]) wurden mit 7,9 g Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht. Es entstanden 11 g des gewünschten Pyrazols, eines schwachgelb gefärbten Öles von pyrazolartigem Geruch und vom Siedep. $_{17}$ 170°.

0,1110 g Subst.: 13,3 ccm N (17°, 735 mm).
$C_{14}H_{18}N_2$. Ber. N 13,1. Gef. N 13,4.

In alkoholischer Lösung erhielt man ein leuchtend gelbes Pikrat vom Schmelzp. 89,5—90,5°. Dieses Pikrat gab in Mischung mit dem Pikrat (89—91°) keine Depression des Schmelzpunktes.

Die Sublimat-Verbindung, die in alkoholischer Lösung erhalten wurde, schmolz bei 142,5—143,5° und gab mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat (142,5—143,5°) keine Sehmelzpunktsdepression.

1-Phenyl-3-methyl-4,4-dipropyl-5-pyrazolon.

Analog den bereits beschriebenen Pyrazolonen wurde auch dieses Pyrazolon dargestellt. Man erhielt es in 65%iger Aus-

1) Hergestellt nach Morgan Soc. **125**, 757 (1924).

beute aus 23 g Dipropyl-acetessigester und 11,6 g Phenylhydrazin als ein gelbliches Öl vom Siedep. $_{12}$ 184°, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Mit konz. Schwefelsäure und Bichromat gibt auch dieser Stoff die bekannte Blaufärbung.

0,2418 g Subst.: 23,2 ccm N (21°, 740 mm).
$C_{16}H_{22}ON_2$. Ber. N 10,9. Gef. N 10,6.

1-Phenyl-3-methyl-4,4-dipropyl-5-oxypyrazolin.

Die Reduktion des Pyrazolons wurde genau so wie bei der Darstellung der analogen Oxypyrazoline ausgeführt. Es entstanden weiße, prismatische Kristalle vom Schmelzp. 87,5—89,5° (aus Ligroin vom Siedep. 70°). Die Ausbeute betrug aus 2 g Pyrazolon 0,4 g Oxypyrazolin. Das Oxyprodukt zeigt die Knorrsche Pyrazolinreaktion.

0,0640 g Subst.: 6,4 ccm N (20°, 745 mm).
$C_{16}H_{24}ON_2$. Ber. N 10,8. Gef. N 11,1.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dipropylpyrazol sollte analog den anderen Pyrazolen dargestellt werden. Die Ausbeute aus 1 g Oxypyrazolin betrug 0,5 g. Die entstandene Base war ein farbloses, später schwach gelblich werdendes Öl, von demselben Geruch, wie ihn die analogen Pyrazole besitzen. Ihr Siedepunkt lag unter 30 mm bei 185—190°.

Die Mikroanalysen[1]) sollten entscheiden zwischen den beiden Möglichkeiten: (1) Der Entstehung von 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dipropyl-pyrazol; (2) der Entstehung von 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazol.

4,720 mg Subst.: 13,595 mg CO_2, 3,470 mg H_2O.
3,608 mg Subst.: 0,4820 ccm N (18°, 759 mm).

(1) $C_{16}H_{22}N_2$.	Ber. C 79,3,	H 9,1,	N 11,6.
(2) $C_{13}H_{16}N_2$.	Ber. C 78,0,	H 8,0,	N 14,0.
	Gef. C 78,6,	H 8,2,	N 15,7.

Pikrat: In alkoholischer Lösung in 50 %iger Ausbeute erhalten. Hellgelbe, langgestreckte, schmale Prismen. Schmelzpunkt 114—115°.

Sublimatverbindung: Kleine, weiße Prismen vom Schmelzpunkt 131—132°.

1) Die Mikroanalysen wurden nicht im hiesigen Institut ausgeführt.

1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-5-pyrazolon.

22 g Monopropyl-acetessigester wurden mit 13,8 g Phenylhydrazin auf dem Ölbad zunächst bei 100° und später bei 160° zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde das unreine, harzige Produkt mit Äther verrieben, wobei es kristallinisch wurde. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte der Stoff den Schmelzp. 101—102°. Mit konz. Schwefelsäure und Bichromatlösung gibt er eine sehr unbeständige, vorübergehende Blaufärbung.

0,1040 g Subst.: 11,9 ccm N (14°, 748 mm).
$C_{13}H_{16}ON_2$. Ber. N 13,0. Gef. N 13,2.

1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazol.

Analog der Stoermerschen Vorschrift zur Darstellung von 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol[1]) wurde dieses Pyrazol aus dem zugehörigen Pyrazolon gewonnen, indem man es mit Phosphortribromid und etwas weißem Phosphor im Rohr auf 200° erhitzte. Nach dem Verarbeiten des Rohrinhaltes (Versetzen mit Wasser und Lauge, Wasserdampfdestillation) erhielt man 2,5 g eines pyrazolartig riechenden, farblosen Öles vom Siedep.$_{15}$ 155—164°.

0,1061 g Subst.: 12,8 ccm N (15°, 750 mm).
$C_{13}H_{16}N_2$. Ber. N 14,0. Gef. N 13,8.

Pikrat: In alkoholischer Lösung wurde fast quantitativ ein hellgelbes, in langgestreckten Prismen kristallisierendes Pikrat vom Schmelzp. 111—112,5° erhalten. Dieses Pikrat zeigte im Gemisch mit dem Pikrat (114—115°) des Pyrazols aus 1-Phenyl-3-methyl-4,4-dipropyl-5-oxypyrazolin keine Depression.

Sublimatverbindung: Sie wurde in alkoholischer Lösung erhalten. Das Rohprodukt schmolz zwischen 80° und 130°. Einmal umkristallisiert, schmolz das Produkt überhaupt nicht, sondern zersetzte sich bei 170°. Das Salz ist sehr leicht in Alkohol löslich im Gegensatz zu der Sublimatverbindung vom Schmelzp. 131—132°, mit der gemischt, es eine Depression des Schmelzpunktes auf 70—140° zeigte.

1) A. **352**, 330, (1907).

Das chlorwasserstoffsaure Salz,

welches durch langsames Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die absol. ätherische Lösung des Pyrazols erhalten worden war, ist ein weißes hygroskopisches Pulver, welches bei 84—91° schmilzt.

Das bromwasserstoffsaure Salz,

welches durch langsames Einleiten von gut getrocknetem Bromwasserstoffgas in die absol. ätherische Lösung des Pyrazols erhalten worden war, ist ein weißes, hygroskopisches Pulver, welches bei 70—90° schmilzt.

1-Phenyl-3-methyl-4,4-diallyl-5-pyrazolon.

Aus dem Diallyl-acetessigester dargestellt, ist es ein dickes, gelbes Öl vom Siedep.$_{11}$ 192°, das mit konz. Schwefelsäure und Bichromat im Augenblick des Zusammengebens eine Blaufärbung gibt, die aber sofort wieder verschwindet.

0,0972 g Subst.: 9,2 ccm N (16°, 752 mm).
$C_{16}H_{18}ON_2$. Ber. N 11,0. Gef. N 10,9.

Versuche zur Darstellung von 1-Phenyl-3-methyl-4,4-diallyl-5-oxypyrazolin und 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diallylpyrazol.

Bei der Reduktion des Diallyloxokörpers, die in üblicher Weise durchgeführt wurde, erhielt man ein harziges Produkt, das sich nicht destillieren ließ und auch keine Kristalle lieferte. Da aber das Harz die Pyrazolinreaktion zeigte, war anzunehmen, daß darin das gewünschte Oxypyrazolin enthalten war. Die Stickstoffanalyse des schmierigen Produktes ergab einen um 2% zu geringen Wert.

Konz. Schwefelsäure wirkte sofort lebhaft auf das schmierige Produkt ein, wobei sogleich die Pyrazolinreaktion nicht mehr zu erhalten war. Nach Zusatz von Alkali ging mit Wasserdampf eine geringe Menge eines pyrazolähnlich riechenden Öles über. Nach den vergeblichen Versuchen, aus diesem Öl ein Pikrat zu erhalten, blieb von dem Stoff nicht mehr genügend übrig, um

ihn zu analysieren. Der bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure erhaltene Stoff zeigte keine Pyrazolinreaktion mehr.

Da der Dibenzyl-acetessigester

in der chemischen Literatur nur als Nebenprodukt bei der Darstellung von Monobenzyl-acetessigester erwähnt wird[1]), sei seine Darstellung aus dem Monobenzyl-acetessigester hier beschrieben. Als man versuchte, den Dibenzyl-acetessigester in absol. alkoholischer Lösung aus Monobenzyl-acetessigester und Natrium und Benzylchlorid in üblicher Weise darzustellen, erhielt man statt dessen Dibenzyl-essigester vom Siedep.$_{12}$ 194°, der durch Spaltung von zunächst entstandenem Dibenzyl-acetessigester entstanden war[2]). Die Darstellung des Dibenzyl-acetessigesters gelang folgendermaßen:

Man läßt zu Monobenzyl-acetessigester und Benzylchlorid in absol. alkoholischer Lösung unter Kochen langsam eine alkoholische Natriumalkoholat-Lösung zutropfen. So erhielt man aus 25 g Monobenzyl-acetessigester 26 g ganz reinen Dibenzyl-acetessigester, der den Siedep.$_{12}$ 230°, und den Schmelzp. 57° besaß.

Kondensation von Dibenzyl-acetessigester mit Phenylhydrazin.

Während es gelungen war, den Monobenzyl-acetessigester mit Phenylhydrazin zu dem 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon zu kondensieren[3]), war es nach dieser Literaturstelle nicht möglich, den Dibenzyl-acetessigester irgendwie mit Phenylhydrazin in Reaktion zu bringen. Man wiederholte die Versuche, Dibenzyl-acetessigester mit Phenylhydrazin umzusetzen unter etwas anderen Bedingungen noch einmal. — 5,2 g Dibenzyl-acetessigester und 1,8 g Phenylhydrazin erhitzte man 1½ Tage auf 140°. Es entstand ein harziges Produkt, das man auf zweierlei Weise aufarbeitete. Einen Teil des Harzes verrieb man mit Methylalkohol und erhielt ein kristallisiertes, sehr unreines Produkt. Um es

1) A. **268,** 123 (1892); A. **398,** 243 (1913).
2) Dieckmann u. Kron: B. **41,** 1266 (1908).
3) Giua, Gaz. **46,** II, 61—65 (1916).

zu reinigen, mußte es mehr als sechs Mal umkristallisiert werden. Den anderen Teil des Harzes ließ man 8 Tage im Eisschrank stehen. In dieser Zeit erstarrte das Produkt zu Kristallen, die noch stark verunreinigt waren. Das noch unsaubere Produkt wurde über Nacht auf Ton gestrichen. Mit Alkohol verrieben, schmolz das Rohprodukt zwischen 110° und 113°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 112—113°. Die Gesamtausbeute betrug 2 g. Mit konz. Schwefelsäure und Bichromat zeigt das Produkt keine Blaufärbung. Weiße, derbe Kristalle. Die Analyse ergab, daß das Produkt das Phenylhydrazon des Dibenzyl-acetessigesters war.

0,1422 g Subst.: 0,4052 g CO_2, 0,0862 g H_2O.
0,1438 g Subst.: 9,2 ccm N (21°, 744 mm).
$C_{26}H_{28}O_2N_2$. Ber. C 78,0, H 7,1, N 7,0.
Gef. C 77,7, H 6,8, N 7,1.

Versuche, das Phenylhydrazon des Dibenzylacetessigesters zum Ringschluß zu veranlassen.

Versuch 1. Nach einstündigem Kochen mit konz. Salzsäure ließ sich Phenylhydrazin nicht nachweisen. Der Mischschmelzpunkt des Phenylhydrazons mit dem so behandelten Produkt zeigte keine Depression. Der Versuch zeigt, daß sich das Phenylhydrazon nach dieser Methode weder aufspalten läßt noch einen Ringschluß bildet.

Versuch 2. Man kochte den Körper 1 Stunde mit Eisessig und versetzte dann die Lösung mit Wasser. Es fiel ein harziges Produkt aus, das bald zu Kristallen erstarrte. Sie besaßen nach dem Umkristallisieren denselben Schmelzpunkt wie das Phenylhydrazon und riefen keine Depression des Schmelzpunktes hervor.

Versuch 3. Man kochte 12 Stunden mit Eisessig. Das Ausgangsprodukt blieb unverändert.

Versuch 4. Man ließ 14 Tage in Eisessig stehen: Keine Einwirkung.

Versuch 5. Man ließ das Hydrazon in alkoholischer Salzsäure 1 Tag stehen: Keine Einwirkung.

Versuch 6. Man kochte 1 Stunde mit 3 Teilen Eisessig und

1 Teil 60% Schwefelsäure. Mit Hilfe von Fehlingscher Lösung ließ sich Phenylhydrazin nachweisen.

Benzylierung von 1 Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon.

5 g 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon, hergestellt durch Kondensation von Monobenzyl-acetessigester und Phenylhydrazin, wurden mit 0,6 g Natrium in absolutem Äthylalkohol und 4 g Benzylchlorid bis zur neutralen Reaktion gekocht. Alkohol und Benzylchlorid blies man dann mit Wasserdampf ab und verrieb den harzigen Rückstand nach dem Abgießen des Wassers mit Äther, wobei er kristallinisch wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt — weiße prismatische Kristalle — bei 139—140°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangskörper, der bei 152° schmilzt, wurde bei 116 bis 119° gefunden. Das Benzylierungsprodukt gibt mit konz. Schwefelsäure und Bichromatlösung keine Blaufärbung.

0,0586 g Subst.: 4,3 ccm N (17°, 739 mm).
$C_{24}H_{22}ON_2$. Ber. N 7,9. Gef. N 8,2.

Über die Reinigung der Alkyl-acetessigester.

Besonderer Wert mußte bei den folgenden Versuchen auf gute Reinigung der Alkyl-acetessigester gelegt werden. Die Monoalkyl-acetessigester wurden von etwa noch vorhandenem Acetessigester durch Schütteln mit Ammoniak befreit. Die bei der Darstellung von Monoalkyl-acetessigestern als Nebenprodukt entstandenen Dialkyl-acetessigester wurden dadurch beseitigt, daß die Monoalkyl-acetessigester in die Natriumverbindung übergeführt wurden und diese dann wieder mittels verdünnter Säure zerlegt wurden.[1]) Aus den Dialkyl-acetessigestern wurden etwa noch vorhandene Monoalkyl-acetessigester durch Schütteln mit Kalilauge entfernt.[2])

1) Michael, B. **38**, 2093 (1905).
2) Michael, B. **38**, 2091 (1905).

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-äthyl-5-pyrazolon.

Dieses Pyrazolon wurde in gleicher Weise dargestellt wie die an früherer Stelle bereits beschriebenen analog konstituierten Pyrazolone. Aus 8,6 g reinem Methyl-ätyl-acetessigester und 5,4 g Phenylhydrazin erhielt man 6 g reines Pyrazolon, ein schwach gelb gefärbtes Öl, von tabakartigem Geruch, das in einer Kältemischung zu federartigen Kristallgebilden erstarrt. Das Produkt zeigt die übliche Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure und Bichromat. Es löst sich genau wie die bereits untersuchten Homologen in konz. Säure und fällt beim Verdünnen wieder aus. Siedep.$_{760}$ 301°; Siedep.$_{12}$ 163—165°; Schmelzp. 25,5 bis 27,5°.

0,1042 g Subst.: 12 ccm N (16°, 742 mm).
$C_{13}H_{16}ON_2$. Ber. N 13,0. Gef. N 13,0.

1 Phenyl-3,4-dimethyl-4-äthyl-5-oxypyrazolin.

2 g Oxoprodukt wurden in gleicher Weise wie die 4-Dimethyl- und 4-Diäthyl-Verbindungen reduziert. Ausbeute: 0,8 g 5-Oxypyrazolin. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (70°) lag der Schmelzpunkt bei 97—98°. Das Produkt zeigt die Pyrazolinreaktion und die Rotfärbung mit konz. Säure, wie die bereits beschriebenen Oxypyrazoline.

0,0716 g Subst.: 8,1 ccm N (16°, 749 mm).
$C_{13}H_{18}ON_2$. Ber. N 12,8. Gef. N 12,9.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-äthyl-pyrazol.

Bei der Wasserabspaltung aus dem betr. Oxypyrazolin wurde wie üblich verfahren, Aus 1 g 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-äthyl-5-oxypyrazolin erhielt man 0,47 g Pyrazolkörper, ein gelbliches Öl von demselben Geruch, wie ihn die analogen Pyrazole aufweisen. Siedep. 280° unter gew. Druck; Siedep.$_{15}$ 154°.

0,1738 g Subst.: 21,8 ccm N (16°, 742 mm).
$C_{13}H_{16}N_2$. Ber. N 14,0. Gef. N 14,2.

Pikrat: 0,285 g von diesem Pyrazol gaben mit 0,326 g Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ein Pikrat A (0,5 g), das prächtige, lange Prismen bildete. Aus dem Filtrat dieses Pikrates

schied sich beim Verdunsten des Alkohols ein Pikrat B aus, dessen Menge 0,04 g betrug. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol hatten die beiden Pikrate folgende Schmelzpunkte; Pikrat A: 112—112,5; Pikrat B: 95—96°. Der Mischschmelzpunkt beider lag bei 91—98°.

Sublimatverbindung: Kleine, weiße Prismen. Schmelzpunkt: 120—121°.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-äthyl-pyrazol.

3,4 g Äthyl-acetyl-aceton wurden mit 2,9 g Phenylhydrazin zusammen auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem im Reaktionsgemisch kein Phenylhydrazin mehr nachgewiesen werden konnte — die Reaktion verlief ziemlich schnell — wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Ein Öl ging über, das bald zu kleinen Kristallbüscheln erstarrte. Der Körper ist in verdünnter Säure löslich und fällt bei Alkalizusatz wieder aus. Siedep.$_{15}$ 159°; Schmelzp.: 79—80°, nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (70°).

0,0991 g Subst.: 0,2833 g CO_2, 0,0726 g H_2O.
0,1510 g Subst.: 18,8 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{13}H_{16}N_2$. Ber. C 77,9, H 8,0, C 14,0.
Gef. C 78,0, H 8,2, N 14,1.

Pikrat: Wurde aus der alkohol. Lösung in Kristallplättchen erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Äther lag der Schmelzpunkt bei 114,5—115°.

Sublimatverbindung: Kleine, weiße Prismen. Schmelzpunkt 135—139°, nach kurzem Sintern.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-äthyl-pyrazol aus 1-Propionyl-1-methyl-aceton.

Die Darstellung des Pyrazols aus dem 1-Propionyl-1-methyl-aceton ist bereits von Balbiano[1]) beschrieben. Man arbeitete folgendermaßen: Propionyl-methyl-aceton (dargestellt nach Claisen durch Kondensation von Diäthylketon und Essigester mittels Natrium[2]) vereinigt sich mit Phenylhydrazin lebhaft unter Selbsterwärmung und Entwicklung von Wasserdampf. Das Reaktions-

1) Gaz. **23** [1], 323 (1893).
2) B. **22**, 1017 (1889).

gemisch wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird mit Wasserdampf des Reaktionsprodukt abgeblasen. Aus 7,5 g Propionyl-methyl-aceton und 6,3 g Phenylhydrazin erhielt man 8 g eines pyrazolähnlich riechenden gelben Öles. Siedep. 283° unter gew. Druck Siedep.$_{12}$ 150°.

Das Pikrat dieses Körpers, das Balbiano nicht dargestellt hat, wurde folgendermaßen gewonnen: 2 g Pyrazol und 2,29 g Pikrinsäure wurden in methyl-alkohol. Lösung zusammengegeben. Bald darauf kristallisierten 3 g Pikrat in Nadeln aus. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte das Pikrat den Schmelzp. 112°. Aus dem Filtrat dieses Pikrates schieden sich beim Verdunsten des Methyl-alkohols noch 0,5 g eines Pikrates vom Schmelzp. 87—94° ab. Dieser Schmelzpunkt konnte trotz viermaligen Umkristallisierens (2 mal aus Alkohol, 2 mal aus Äther) nicht schärfer erhalten werden. Das Pikrat (87—94°) zeigte unter dem Mikroskop fast die gleichen Kristallformen wie das Pikrat (112°).

Sublimatverbindung: Von Balbiano gleichfalls nicht dargestellt. Schmelzp. 108—110°. Unscheinbare, weiße Kristalle.

α-Propionyl-propionsäure-äthylester.

Dieser Ester wurde durch Methylierung des Propionyl-essigesters [1]) gewonnen. Die Einführung der Methylgruppe geschah in der gleichen Weise wie bei der Darstellung des Monomethyl-acetessigesters. Aus 54,2 g Propionyl-essigester, 8,6 g Natrium und 53,5 g Jodmethyl erhielt man 33,4 g reinsten Propionyl-propionsäureester. Die Darstellung dieses Esters ist bereits beschrieben [2]). Sie erfolgte durch Kondensation von Propionsäure-äthylester mittel Natrium. Der von mir auf anderem Wege erhaltene Körper zeigte den in der Literatur angegebenen Siedepunkt 199° unter gew. Druck; Siedep.$_{15}$ 83°.

αα-Dimethyl-β-oxo-valeriansäure-äthylester oder αα-Dimethyl-propionyl-essigsäure-äthylester.

Der Körper war noch nicht bekannt und wurde folgender-

1) Darstell. nach Willstätter u. Clarke, B. **47**, 298 (1914).
2) Hellon u. Oppenheim, B. **10**, 699 (1877).
Sabbatani, C. 1897, I, 904.

maßen dargestellt: 16 g Propionyl-propionsäure-äthylester vermischte man mit 16 g Jodmethyl und ließ zu dem siedenden Gemisch eine alkohol. Alkoholatlösung, die 2,13 g Natrium enthielt, langsam zu tropfen. Nach Beendigung der Methylierung, die 3—4 Stunden erforderte, wurden Alkohol und überschüssiges Jodmethyl abdestilliert; den Rückstand versetzte man mit Wasser, um das entstandene Natriumjodid zu lösen, schüttelte mit Äther durch und trocknete die ätherische Lösung, nachdem sie zuvor mit 3,5%iger Natriumlauge geschüttelt worden war, um etwa noch vorhandenes Monomethylprodukt zu entfernen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Dimethyl-propionyl-essigsäure-äthylester im Vakuum destilliert. Siedep.$_{15}$ 83°. Der Stoff zeigt mit $FeCl_3$ keine Enolreaktion und löst sich nicht in Natronlauge zum Unterschied von Propionyl-propionsäure-äthylester. Die Ausbeute betrug 15 g an reinem Ester. Die Verbindung ist ein farbloses Öl von fruchtartigem Geruch.

0,1391 g Subst.: 0,3196 g CO_2, 0,1182 g H_2O.
$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62,8, H 9,4.
Gef. C 62,7, H 9,5.

1-Phenyl-3-äthyl-4,4-dimethyl-5-pyrazolon.

17,2 g Dimethyl-propionyl-essigsäure-äthylester und 10,8 g Phenylhydrazin wurden im Ölbad erst auf 100°, dann auf 180° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Pyrazolon abdestilliert. Bei 310° ging es als gelbliches Öl von Tabakgeruch über. Siedep.$_{11}$ 177°. Ausbeute: 10 g reines Produkt. Mit konz. Schwefelsäure und Bichromat gibt es eine tiefe Blaufärbung.

0,1686 g Subst.: 19,7 ccm N (21°, 745 mm).
$C_{13}H_{16}ON_2$. Ber. N 13,0. Gef. N 13,0.

1-Phenyl-3-äthyl-4,4-dimethyl-5-oxypyrazolin.

Die Reduktion wurde wie üblich ausgeführt. Aus 2 g Oxoprodukt wurden 0,8 g Oxypyrazolin erhalten, weiße prismatische Kristalle. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin vom Siedepunkt 70° lag der Schmelzpunkt bei 78,5—79,5. Der Stoff zeigt die Knorrsche Pyrazolinreaktion.

0,0737 g Subst.: 8,6 ccm N (21°, 745 mm).
$C_{13}H_{18}ON_2$. Ber. N 12,8. Gef. N 13,0.

1-Phenyl-3-äthyl-4,5-dimethyl-pyrazol.

1 g Oxypyrazolin wurde mit $2^1/_2$ ccm konz. Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Pyrazol mit Natronlauge freigemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Ausbeute: 0,3 g. Fast farbloses, pyrazolähnlich riechendes Öl. Siedep. 282° unter gew. Druck; Siedep.$_{12}$ 156°.

0,0859 g Subst.: 0,2466 g CO_2, 0,0632 g H_2O.
0,0666 g Subst.: 8,4 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{13}H_{16}N_2$.	Ber. C 77,9,	H 8,1,	N 14,0.
	Gef. C 78,3,	H 8,2,	N 14,0.

Sublimatverbindung: Kleine, weiße, prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 130—130,5°.

Pikrat: In alkoholischer Lösung erhielt man leuchtend gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 110—111°.

Mischschmelzp. der Pikrate (110—111°) und (112°)	94—96°
Mischschmelzp. der Pikrate (110—111°) und (114,5°)	94—102°
Mischschmelzp. der Pikrate (110—111°) und (87—94°)	93—99°

Die Natur des Pikrates (87—94°) — erhalten als Nebenprodukt bei der Darstellung des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-äthyl-pyrazols nach Balbiano — konnte nicht aufgeklärt werden. Vielleicht ist es ein Gemisch der Pikrate (110—111°) und (112°).

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-4-propyl-5-pyrazolon.

25 g Äthyl-propyl-acetessigester und 13,5 g Phenylhydrazin wurden im Ölbad zunächst auf 100° erwärmt, bis man kein Phenylhydrazin mehr nachweisen konnte. Dann wurde auf 180° erwärmt und weiter, wie früher angegeben, verfahren. Es entstanden 23,5 g eines zähen, gelblichen Öles. Siedep.$_{12}$ 181°.

Der Stoff zeigte wieder die charakteristische Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure und Bichromat.

0,1210 g Subst.: 12,0 ccm N (18°, 748 mm).
$C_{15}H_{20}ON_2$. Ber. N 11,5. Gef. N 11,2.

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-4-propyl-5-oxypyrazolin.

Die Reduktion des Pyrazolons wurde wie früher mit Natrium und siedendem Amylalkohol durchgeführt. Es entstand ein schmieriges Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Auch durch Destillation ließ sich kein einheitliches Produkt erhalten. Denn die Substanz ging im Vakuum zwischen 100° und 250° über. Der fragliche Stoff zeigt die Pyrazolinreaktion. Die Analyse ergab falsche Werte.

0,1390 g Subst.: 11,5 ccm N (19°, 739 mm).
$C_{15}H_{22}ON_2$. Ber. N 11,4. Gef. N 9,3.

1-Phenyl-3-methyl-4-propyl(?)-5-äthyl(?)-pyrazol.

Das harzige, Oxypyrazolin wurde mit konz. Schwefelsäure behandelt. Man beobachtete zunächst eine lebhafte Einwirkung der Schwefelsäure. Nach Zusatz von Alkali wurde mit Wasserdampf ein pyrazolähnlich riechendes Öl übergetrieben, das schwach gelblich gefärbt war und keine Pyrazolinreaktion mehr gab. Siedepunkt 295—297° unter gew. Druck; Siedepunkt$_{12}$ 173—175°.

0,1162 g Subst.: 0,3356 g CO_2, 0,0954 g H_2O.
0,1490 g Subst.: 16,0 ccm N (17°, 739 mm).
$C_{15}H_{20}N_2$. Ber. C 78,9, H 8,8, N 12,3.
Gef. C 78,7, N 9,2, N 12,1.

Sublimatverbindung: Kleine, weiße, prismatische Kristalle aus alkoholischer Lösung. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz bei 132—133°. Auf folgende Weise konnte das Pyrazol aus der Sublimatverbindung zurückgewonnen werden:

Die Sublimatverbindung wurde mit verdünnter Säure durchgeschüttelt, die Säure mit Natronlauge vorsichtig abgestumpft, das ausgeschiedene Pyrazol wieder ausgeäthert, getrocknet, der Äther abdestilliert und die Substanz rektifiziert: Siedepunkt 295°. Aus dem regenerierten Pyrazol wurde wieder die Sublimatver-

bindung dargestellt. Sie war jetzt anscheinend etwas reiner, denn sie schmolz bei 133—135°.

1-Phenyl-3-methyl(?)-4-äthyl-5-propyl(?)-pyrazol.

Dieses Pyrazol wurde aus Äthyl-butyryl-aceton und Phenyl-hydrazin dargestellt. Das Äthyl-butyryl-aceton gewann man nach einer Vorschrift von Morgan[1]) durch Kondensation von Di-normalpropyl-keton (Butyron) und Essigester mittels Natrium. Das Diketon wurde über die Kupferverbindung gereinigt.

4,2 g Äthyl-butyryl-aceton versetzte man mit 2,9 g Phenyl-hydrazin. Nach 2 Minuten trübte sich die anfangs klare Lösung unter Selbsterwärmung. Durch gelindes Erwärmen trieb man das bei der Reaktion gebildete Wasser aus und destillierte darauf das Reaktionsprodukt im Vakuum ab. Siedepunkt $_{12}$ 175°.

Der Stoff ist ein gelbliches, pyrazolähnlich riechendes Öl. Die Ausbeute betrug 4 g.

0,1086 g Subst.: 0,3145 g CO_2, 0,0832 g H_2O.
0,0542 g Subst.: 5,8 ccm N (15°, 749 mm).
$C_{15}H_{20}N_2$ Ber. C 78,9, H 8,8, N 12,3.
Gef. C 79,0, H 8,6, N 12,3.

Pikrat: Ließ man äquimolare Mengen Pyrazol und Pikrinsäure in gesättigter alkohol. Lösung 24 Stunden stehen, so schied sich in beinahe quantitativer Ausbeute ein saffrangelbes Pikrat aus.

Kühlte man seine alkoholische Lösung in einer Kältemischung ab, so fiel ein Niederschlag aus, der bei 53—65° schmolz. Erhitzte man dieses Pikrat einige Minuten auf 100° und ließ die Schmelze dann erstarren, so schmolz nunmehr das Pikrat bei 84—85°. Das Pikrat (53—65°) wandelte sich ferner im Laufe eines Tages in das Pikrat (84—85°) um. Kochte man das Pikrat (84—85°) 3 Min. in Alkohol, so erhielt man beim Auskristallisieren das Pikrat (53—65°). In ätherischer Lösung entstand das Pikrat (84—85°). Da aber hierbei das auskristallisierte Produkt schon einige Stunden gestanden hatte, so hatte wahrscheinlich schon die Umwandlung des Körpers (53—65°) in die Substanz (84—85°) stattgefunden.

1) B. **58**, 338 (1925).

Wahrscheinlich ist das Pikrat (53—65°) die labile und Pikrat (84—83°) die stabile Form. Betrachtet man das Pikrat unter dem Mikroskop, so erkennt man sechseckige Kristallplättchen.

Sublimatverbindung: Das Pyrazol gibt mit Sublimat in alkohol. Lösung eine weiße Verbindung, die kleine prismatische Kriställchen bildet und bei 127° schmilzt.

1-Phenyl-3-methyl(?)-4-propyl-5-äthyl(?)-pyrazol.

3,12 g Propionyl-acetyl-propyl-methan[1]) und 2,1 g Phenylhydrazin wurden vermischt. Unter Selbsterwärmung und Ausscheidung von Wassertropfen erfolgte die Reaktion freiwillig. Mit Wasserdämpfen ist das Produkt zu wenig flüchtig, als daß es mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation hätte gereinigt werden können. Man destillierte es daher 2Mal im Vakuum. Siedep.$_{12}$ 172°. Die Verbindung ist ein gelbliches, pyrazolähnlich riechendes Öl.

0,1558 g Subst.: 16,5 ccm N (13°, 734 mm).
$C_{15}H_{20}N_2$. Ber. N 12,3. Gef. N 12,0.

Pikrat: Mattgelbe, monokline Prismen, welche bei 85—87° schmelzen. Das Salz wurde in alkohol. Lösung in 90%iger Ausbeute erhalten.

Sublimatverbindung: Weiße, prismatische Kristalle vom Schmelzp. 136—137°.

Propyl-propionyl-essigsäure-äthylester.

37,3 g Propionylessigester wurden mit alkoholischer Alkoholatlösung (aus 5,9 g Natrium und 150 g absol. Alkohol) und 38 g Propylbromid mehrere Stunden gekocht. Es entstanden 36,8 g eines farblosen, angenehm riechenden Öles vom Siedepunkt$_{30}$ 127°, welches mit $FeCl_3$ eine Violettfärbung gibt.

0,1066 g Subst.: 0,2526 g CO_2, 0,0956 g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64,5, H 9,7.
Gef. C 64,6, H 10,0.

---

1) Morgan, C. 1926, I, 1657.

Äthyl-propyl-propionyl-essigsäure-äthylester.

Aus 36,8 g Propyl-propionyl-essigester, 4,5 g Natrium und 150 g absol. Alkohol und 36 g Äthyljodid entstanden 30 g eines farblosen, angenehm riechenden Öles vom Siedep.$_{40}$ 138—142°.

0,1402 g Subst.: 0,3448 g CO_2, 0,1316 g H_2O.
$C_{12}H_{22}O_3$. Ber. C 67,2, H 10,4.
Gef. C 67,1, H 10,5.

1-Phenyl-3,4-diäthyl-4-propyl-5-pyrazolon.

20,5 g des soeben beschrieben Esters, mit 10 g Phenylhydrazin in üblicher Weise in Reaktion gebracht, lieferten 8,5 g eines schwach gelb gefärbten, zähen, tabakartig riechenden Öles vom Siedep. 203—208°. Der Stoff zeigt mit konz. Schwefelsäure und Bichromatlösung Blaufärbung.

0,0924 g Subst.: 8,8 ccm N (21°, 750 mm).
$C_{16}H_{22}ON_2$. Ber. N 10,9. Gef. N 10,6.

$$d\,\frac{19,5}{4} = 1,0353 \quad ; \quad d\,\frac{20}{4} = 1,035.$$

$$n_\alpha = 1,54083;\ n_{He} = 1,54634;\ n_\beta = 1,56018 \text{ bei } 15,5°.$$

$$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,54060 \quad ; \quad n\,\frac{20}{He} = 1,54611.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{22}O''^{N}-N=C\,N^{II}\,F_3$ (258,20)[1]	75,91	76,40	1,66
Gef.	78,36	79,02	2,31
EM	+ 2,45	+ 2,62	+ 0,65
EΣ	+ 0,95	+ 1,02	+ 39%

1-Phenyl-3,4-diäthyl-4-propyl-5-oxypyrazolin.

Die Reduktion des soeben besprochenen Pyrazolons wurde in üblicher Weise vorgenommen, wobei ein schmieriges Produkt erhalten wurde, welches die Pyrazolinreaktion zeigte.

1) Diese optische Untersuchung kann nur mit Vorbehalt angegeben werden. Vielleicht war der Stoff noch nicht genügend rein.

1-Phenyl-3,5-diäthyl-4-propyl-pyrazol.

Mit konz. Schwefelsäure erhielt man aus dem schmierigen Produkt ein schwach gelb gefärbtes, pyrazolartig riechendes Öl, das unter 16 mm bei 175—180° und unter 10 mm bei 170—175° siedete.

0,0746 g Subst.: 7,6 ccm N (21°, 750 mm).
$C_{16}H_{22}N_2$. Ber.: N 11,6. Gef.: N 11,4.

$$d\ \frac{17,4}{4} = 1,0022 \quad ; \quad d\ \frac{20}{4} = 1,000.$$

$$n_\alpha = 1,54029;\ n_{He} = 1,54545;\ n_\beta = 1,55867 \text{ bei } 17,4°.$$

$$n\ \frac{20}{\alpha} = 1,53912 \quad ; \quad n\ \frac{20}{He} = 1,54428.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{22}N-N=C\overset{II}{N}F_4$ (242,20)	75,26	75,78	1,73
Gef.	75,86	76,46	2,13
EM	+ 0,59	+ 0,68	+ 0,40
$E\Sigma$	+ 0,24	+ 0,28	+ 23%

In alkohol. Lösung gab das Pyrazol eine weiße Sublimatverbindung, die prismatische Kristalle bildete und bei 105—108° schmolz.

Pikrat: Es wurde in alkoholischer Lösung in 90%iger Ausbeute erhalten, ist leuchtend gelb und schmilzt bei 103,5—105,5°. Läßt man das Pikrat aus Alkohol langsam auskristallisieren, so scheidet es sich in schönen Rhomboedern aus.

Propyl-dipropionyl-methan.

7,3 g der Mononatriumverbindung des Dipropionylmethans[1]) wurden mit 20 g Propyljodid 8 Stunden im Rohr unter Schütteln auf 180° erhitzt. Das entstehende Diketon vom Siedep.$_{15}$ 100° gibt mit $FeCl_3$ eine Purpurfärbung. Es bildet ein in Nadeln kristallisierendes Kupfersalz vom Schmelzpunkt 160—161°.

0,1052 g Subst.: 0,2723 g CO_2, 0,0985 g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70,6, H 10,7.
Gef. C 70,6, H 10,5.

1) Morgan, C. 1926, I, 2103. II. 1276.

1-Phenyl-3,5-diäthyl-4-propyl-pyrazol aus Propyl-dipropionyl-methan.

Aus 4,3 g Diketon und 2,7 g Phenylhydrazin erhielt man 4,8 g des Vergleichspyrazols, eines schwach gelb gefärbten pyrazolartig riechenden Öles, das unter 20 mm Druck bei 180—185° siedete.

0,0844 g Subst.: 8,6 ccm N (17,° 749 mm).
$C_{16}H_{22}N_2$. Ber. N 11,6. Gef. N 11,6.

$d\,\frac{23,7}{4} = 0,9930$; $d\,\frac{20}{4} = 0,996$.

$n_\alpha = 1,53955$, $n_{He} = 1,54474$, $n_\beta = 1,55789$ bei 23,7°.

$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,5412$; $n\,\frac{20}{He} = 1,5464$.

	M_α	M_D	M_β-M_α
Ber. für $C_{16}H_{22}N-N=C\,N^{II}\,F_4$ (242,20)	75,26	75,78	1,73
Gef.	76,47	77,08	2,15
EM	+ 1,21	+ 1,30	+ 0,42
EΣ	+ 0,50	+ 0,54	+ 24%

Sublimatanlagerungsverbindung: Weiße, prismatische Kristalle, welche bei 102—105° schmelzen. Die beiden Sublimatverbindungen (105—108°) und (101,5—104°) zeigen im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression.

Pikrat: Leuchtend gelb, kristallisiert aus Alkohol in Rhomboedern und schmilzt bei 103,5—105,5°. Dieses Pikrat, gemischt mit dem Pikrat (103,5—105,5°) des auf anderem Wege erhaltenen Pyrazols, zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-propyl-pyrazol.

Aus 3,5 g 3-Propyl-acetyl-aceton-[1]) und 2,7 g Phenylhydrazin erhielt man 2,5 g eines gelblichen Öles von Pyrazolgeruch. Siedep.$_{11}$ 166°.

0,0842 g Subst.: 9,4 ccm N (18°, 757 mm).
0,0846 g Subst.: 9,7 ccm N (13°, 735 mm).
$C_{14}H_{18}N_2$. Ber.: N 13,1. Gef.: N 12,8, 13,0.

1) v. Auwers u. Jacobsen, A. **426**, 161 (1922). Morgan, Soc. **125** (I), 758 (1924).

Pikrat: Aus Alkohol mattgelbe Kristallplättchen, die bei 99 bis 100° schmelzen.

Sublimatverbindung: Wasserhelle, tetragonale Bipyramiden vom Schmelzp. 127,5—128,5°.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-propyl-pyrazol.

Das Natriumsalz des Butyryl-acetons [1])

$$C_3H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

wurde in absolut methyl-alkoholischer Lösung mit Jodmethyl methyliert. 2,4 g des entstehenden Methyl-butyryl-acetons [2]) wurden mit 1,8 g Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht. Es entstanden 2 g eines hellgelben Öles von Pyrazolgeruch, das unter 33 mm Druck bei 190—192° siedete.

Daß das Phenylhydrazin an der Acetylgruppe angegriffen hatte, erkannte man daran, daß das entstandene Pyrazol verschieden war von dem 1-Phenyl-3-propyl-4,5-dimethyl-pyrazol, dessen Konstitution sichergestellt ist.

0,0792 g Subst.: 8,8 ccm N (16°, 757 mm).
$C_{14}H_{18}N_2$. Ber. N 13,1. Gef. N 12,9.

Pikrat: Man erhält es aus der alkohol. Lösung von Pyrazol und Pikrinsäure in fast quantitativer Ausbeute. Es kristallisiert in langen Nadeln aus, ist leuchtend gelb gefärbt und schmilzt bei 75—76°.

Sublimatverbindung: Weiße, prismatische Kristalle, welche bei 102—104° schmelzen.

α-Butyryl-propionsäure-äthylester

$$C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5.$$

Dieser Ester ist von Hamonet [3]) durch Einwirkung von Eisenchlorid auf ein Gemisch von n-Butyrylchlorid und Propionylchlorid und Zerlegung der entstandenen Verbindung mit Alkohol gewonnen worden. Man stellte den Stoff auf anderem Wege,

1) Claisen, B. **22**, 1015 (1888).
2) Bouveault u. Bongert, Bl. (3) **27**, 1083 (1902).
3) Bl. (3) **2**, 346 (1889).

dar, nämlich durch Methylierung von Butyryl-essigester[1]). Butyryl-essigester wurde dargestellt aus Cyanessigester und 2½ Mol der Magnesiumverbindung von Propyljodid. Die Ausbeute war viel schlechter als bei der analogen Darstellung des Propionyl-essigesters. Aus 35 g Butyryl-essigester, 5,1 g Natrium in absolut methylalkoholischer Lösung und 40 g Jodmethyl erhielt man 21,7 g reines Produkt das zwischen 115° und 121° unter 38 mm Druck siedete. Mit $FeCl_3$ gibt der Ester eine Rot-Violett-Färbung.

α-Dimethyl-α-butyryl-essigsäure-äthylester.

Aus 21,7 g α-Butyryl-propionsäure-äthylester, 2,9 g Natrium in absol. methylalkoholischer Lösung und 30 g Jodmethyl erhielt man 14 g reines Produkt, welches unter 15 mm zwischen 99° und 104° siedete.

0,0964 g Subst.: 0,2272 g CO_2, 0,0826 g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_3$. Ber.: C 64,5, H 9,7.
Gef.: C 64,3, H 9,6.

1-Phenyl-3-propyl-4,4-dimethyl-5-pyrazolon.

Aus 14 g des soeben beschriebenen Esters und 8,1 g Phenylhydrazin erhielt man 9 g eines schwach gelb gefärbten, zähen Öles vom Siedep.$_{30}$ 205°. Der Stoff zeigt mit konz. Schwefelsäure und Bichromat die übliche Blaufärbung.

0,1450 g Subst.: 15,9 ccm N (20°, 744 mm).
$C_{14}H_{18}ON_2$. Ber.: N 12,2. Gef.: N 12,2.

1-Phenyl-3-propyl4,4-dimethyl-5-oxypyrazolin.

Der Stoff wurde erhalten durch Reduktion von je 2 g Pyrazolonprodukt, wobei die Ausbeute jedesmal 0,8 g betrug. Das Oxypyrazolin, das bei 85—86° schmilzt, zeigt die Pyrazolinreaktion.

0,0968 g Subst.: 10,6 ccm N (20°, 744 mm).
$C_{14}H_{20}ON_2$. Ber.: N 12,1. Gef.: N 12,2.

---

1) Wahl, C. r. **152**, 95 (1911);
Blaise, C. r. **131**, 978 (1901).

1-Phenyl-3-propyl-4,5-dimethyl-pyrazol.

Es wurden 2,3 g Oxypyrazolin und 3,5 ccm konz. Schwefelsäure zur Reaktion gebracht und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 40 Minuten war keine Pyrazolinreaktion mehr zu beobachten. Das entstandene Pyrazol, ein schwach gelb gefärbtes Öl, siedete unter 35 mm zwischen 180° und 185°.

0,0520 g Subst.: 6,2 ccm N (21°, 744 mm).
$C_{14}H_{18}N_2$. Ber. N 13,1. Gef. N 13,3.

$$d\,\frac{21,3}{4} = 1,0129 \quad ; \quad d\,\frac{20}{4} = 1,014.$$

$$n_\alpha = 1,54884,\ n_{He} = 1,55435,\ n_\beta = 1,56837 \text{ bei } 21,3°.$$

$$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,54943 \quad ; \quad n\,\frac{20}{He} = 1,55494.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{18}N\cdot\cdot N{=}CN^{II}F_4$ (214,16)	66,06	66,54	1,59
Gef.	67,24	67,80	1,97
EM	+ 1,18	+ 1,26	+ 0,38
EΣ	+ 0,55	+ 0 59	+ 2⁴%

Pikrat: Es wurde in quantitativer Ausbeute erhalten und bildete hellgelbe würfelartige Kristalle, welche bei 72—74° schmelzen.

Dieses Pikrat (72—74°) gibt ihm Gemisch mit dem Pikrat (74—76°) des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-propyl-pyrazols eine Schmelzpunktserniedrigung von 10°.

Sublimatverbindung: Weiße, prismatische Kristalle, die bei 110—111° schmelzen.

Ein Gemisch dieser Sublimatverbindung (110—111°) mit derjenigen vom 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-propyl-pyrazol (102—104°) schmilzt bei 80—83°.

Abbildung II.

Kristallformen der Pikrate unter dem Mikroskop.

Schmelzpunkt 99—110° Schmelzpunkt 74—76° Schmelzpunkt 73—76°

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-propyl-5-pyrazolon.

Aus 31 g Propyl-methyl-acetessigester und 18 g Phenylhydrazin erhielt man 40 g eines gelblichen, zähen Öles von tabakartigem Geruch, das mit konz. Schwefelsäure und Bichromat eine Blaufärbung gab und unter 13 mm Druck bei 185—189° siedete.

0,1106 g Subst.: 11,8 ccm N (17°, 750 mm)
$C_{14}H_{18}ON_2$. Ber. N 12,2. Gef. N 12.1.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-propyl5-oxypyrazolin.

Aus je 2 g Pyrazolon entstanden je 0,7 g Oxypyrazolin. Der Stoff, welcher weiße prismatische Kristalle bildet, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (70°) bei 98° schmelzen, zeigt die Pyrazolinreaktion.

0,0612 g Subst.: 6,5 ccm N (18°, 758 mm)
$C_{14}H_{20}ON_2$. Ber. N 12,1. Gef. N 12,2.

Behandlung des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-propyl-5-oxypyrazolins mit konz. Schwefelsäure.

4 g Oxypyrazolin wurden auf kochendem Wasserbad mit 10 ccm konz. Schwefelsäure erwärmt. Nach 3 Minuten trat keine

Pyrazolinreaktion mehr ein. Nach der Aufarbeitung erhielt man 1 g eines fast farblosen Öles von Pyrazolgeruch vom Siedep.$_{11}$ 160°.

Die Analysen mußten zwischen folgenden drei Möglichkeiten entscheiden:

1. 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-propyl-pyrazol;
2. 1-Phenyl-3-methyl-4-propyl-pyrazol;
3. 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol.

0,0889 g Subst.: 11,1 ccm N (17°, 743 mm).
0,0956 g Subst.: 11,7 ccm N (18°, 743 mm).

1. $C_{14}H_{18}N_2$. Ber. N 13,1.
2. $C_{13}H_{16}N_2$. Ber. N 14,0.
3. $C_{11}H_{12}N_2$. Ber. N 16,3.

Gef. N 14,1, 13,8.

Bromwasserstoffsaures Salz.

0,0939 g Subst.: 0,0663 g Ag Br.

1. $C_{14}H_{19}N_2$ Br. Ber. Br. 27,2.
2. $C_{13}H_{17}N_2$ Br. Ber. Br. 28,5.
3. $C_{11}H_{13}N_2$ Br. Ber. Br. 31,6.

Gef. Br. 30,0.

Pikrat: 0,59 g des Reaktionsproduktes wurden mit einer alkoholischen Lösung von 0,74 g Pikrinsäure versetzt. Man erhielt 0,8 g eines leuchtend gelben, in Prismen kristallisierenden Pikrates, das bei 120—123° schmolz. Dieses Pikrat, gemischt mit dem Pikrat (122,5°) des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazols, zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Sublimatverbindung: Weiße, prismatische Kristalle, welche bei 142,5—145° schmelzen.

Von dem Pyrazolgemisch wurden noch folgende Konstanten ermittelt[1]):

$$d\,\frac{18,8}{4} = 1,0154 \quad ; \quad d\,\frac{20}{4} = 1,014.$$

$$n_\alpha = 1,54953,\ n_{He} = 1,55512,\ n_\beta = 1,56937,\ n_\alpha = 1,58218 \text{ bei } 18,8°.$$

$$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,5490 \quad ; \quad n\,\frac{20}{He} = 1,5546.$$

1) Bei der optischen Untersuchung half mir Herr Dr. Heimke in freundlicher Weise.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-allyl-pyrazol.

Aus 7 g 3-Allyl-acetyl-aceton, welche nach einer Privatmitteilung von Claisen hergestellt waren, und 5,4 g Phenylhydrazin erhielt man 8 g eines schwach gelblich gefärbten pyrazolartig riechenden Öles vom Siedep.$_{40}$ 205°.

0,1248 g Subst.: 0,3614 g CO_2, 0,0880 g H_2O.
$C_{14}H_{16}N_2$. Ber. C 79,2, H 7,6.
Gef. C 79,0, H 7,9.

$d\ \frac{17,4}{4} = 1,0300$; $d\ \frac{20}{4} = 1,028$.

$n_\alpha = 1,56332$, $n_{He} = 1,56932$, $n_\beta = 1,58435$ bei 17,4°.

$n\ \frac{20}{\alpha} = 1,5622$; $n\ \frac{20}{He} = 1,5682$.[1])

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}N-N=C\,N^{II}\,F_5$ (212,14)	65,56	66,07	1,68
Gef.	66,93	67,51	2,04
EM	+ 1,37	+ 1,44	+ 0,36
EΣ	+ 0,65	+ 0,68	+ 21%

Pikrat: Rhombische Plättchen von hellgelber Farbe, welche bei 87—89,5° schmelzen.

Sublimatverbindung: Nach dem Zusammenfügen von Sublimat und Pyrazol in alkoholischer Lösung schied sich die Anlagerungsverbindung zunächst ölig ab. Dann entstanden unreine, graue Kristalle, die sich nicht umkristallisieren ließen. Das Produkt schmolz zwischen 60° und 80°.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-allyl-5-pyrazolon.

Aus 37,7 g Methyl-allyl-acetessigester und 22,1 g Phenylhydrazin entstanden 25 g eines eigenartig riechenden, hellgelben, dicken Öles vom Siedep.$_{12}$ 189°. Der Stoff zeigt mit konz. Schwefelsäure une Bichromat die tiefe Blaufärbung.

0,1914 g Subst.: 20,9 ccm N (21°, 758 mm).
$C_{14}H_{16}ON_2$. Ber. N 12,3. Gef. N 12,3.

1) Die optische Messung führte Herr Dr. Heimke aus.

$d\,\overset{16,7}{4} = 1{,}0708$; $d\,\overset{20}{4} = 1.068$.

$n_\alpha = 1{,}54995$; $n_{He} = 1{,}55564$; $n_\beta = 1{,}56978$; bei 16,7°.

$n\,\overset{20}{\alpha} = 1{,}5485$; $n_{He} = 1{,}5542$.[1])

	M_α	M_D	M_β-M_α
Ber. für $C_{14}H_{16}O^{II}N^{II}N{-}N{=}C\,F_4$ (228,15)	66,20	66,69	1,61
Gef.	67,87	68,45	2,01
EM	+ 1,67	+ 1,76	+ 0,40
EΣ	+ 0,73	+ 0,77	+ 25%

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-allyl-5-oxypyrazolin.

Die Reduktion des Pyrazolons wurde wieder in üblicher Weise in kleinen Portionen durchgeführt. Man erhielt ein schmieriges Produkt, aus dem sich nach 3 Wochen Kristalle ausschieden. Diese ließen sich durch Abpressen auf Ton reinigen. Sie zeigten die Pyrazolinreaktion und schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Petroläther vom Siedep. 70° bei 95,5—97,5°. Im Gemisch mit dem fast bei der gleichen Temperatur schmelzenden 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-propyl-5-oxypyrazolin wies das Produkt eine Schmelzpunktserniedrigung von 10° auf.

0,0970 g Subst.: 0.2597 g CO_2, 0,0700 g H_2O;
0,0854 g Subst.: 0,2280 g CO_2, 0,0612 g H_2O.
$C_{14}H_{18}ON_2$. Ber. C 73,0, H 7,9.
Gef. C 73,0, H 8,1;
C 72,8, H 8,0.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-allyl-5-oxypyrazolin.

1 g reines Oxypyrazolin wurde mit $2^1/_2$ ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Gleich nach dem Zugeben der konz. Säure konnte keine Pyrazolinreaktion mehr erhalten werden. Es entstanden 0,8 g eines schwach gelb gefärbten, pyrazolähnlich riechenden Öles vom Siedep. 264° unter gew. Druck.

1) Die optische Untersuchung hat Herr Dr. Heimke ausgeführt.

In alkoholischer Lösung gab das Produkt ein leuchtend gelbes, in Prismen kristallisierendes Pikrat, das bei 117—120,5° schmolz.

5 g schmieriges Oxypyrazolin wurden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 7 Minuten gab das Reaktionsgemisch keine Pyrazolinreaktion mehr. Es entstand ein fast farbloses Öl vom Siedep.$_{32}$ 170°. Wie in der vorigen Versuchsreihe rechnete man wieder mit drei Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes: Bildung von

1. 1≠Phenyl≠3,4≠dimethyl≠5≠allyl≠pyrazol;
2. 1≠Phenyl≠3≠methyl≠4≠allyl≠pyrazol;
3. 1≠Phenyl≠3,4≠dimethyl≠pyrazol.

0,0789 g Subst.: 10,5 ccm N (18°, 746 mm).
0,0990 g Subst.: 13,3 ccm N (19°, 746 mm).

1. $C_{14}H_{16}N_2$. Ber. N 13,2.
2. $C_{13}H_{14}N_2$. Ber. N 14,1.
3. $C_{11}H_{12}N_2$. Ber. N 16,3.

Gef. N 15,0, 15,1

$$d\,\frac{20,8}{4} = 1,0529 \quad ; \quad d\,\frac{20}{4} = 1,054.$$

$n_\alpha = 1,57473$; $n_{He} = 1,58174$; $n_\beta = 1,59985$; bei 20,8°.

$$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,5751 \quad ; \quad n\,\frac{20}{He} = 1,5821.$$

Pikrat: Leuchtend gelbe Prismen vom Schmelzp. 119—122°. Aus 0,5 g Pyrazol und 0,5 g Pikrinsäure erhielt man in alkohol. Lösung 0,67 g Pikrat. Dieses Pikrat zeigte sowohl im Gemisch mit dem Pikrat (117—120,5°) als auch mit dem Pikrat (122,5°) des 1≠Phenyl≠3,4≠dimethyl≠pyrazols keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Sublimatverbindung: Das Rohprodukt schmolz bei 136—138,5°. Nach dem Umkristallisieren war das Schmelzen unschärfer und lag bei 128—138°.

1≠Phenyl≠3,5≠dimethyl≠4≠isopropyl≠pyrazol.

Dieses Pyrazol entstand aus 7,5 g 3≠Isopropyl≠acetyl≠aceton[1]) und 5,7 g Phenylhydrazin in guter Ausbeute. Man erhielt den

1) Morgan, C. 1926, I, 1657; C. 1924, I, 2702.

Stoff zunächst als schwach gelb gefärbtes Öl von nicht unangenehmem Geruch. Er siedete unter 40 mm Druck bei 189—196°. Nach dreimaligem Destillieren kristallisierte das Pyrazol in langen Spießen. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin vom Siedepunkt 30° schmolz das Produkt bei 36—37°. Es löst sich sehr leicht in allen organischen Lösungsmitteln.

0,0959 g Subst.: 11,0 ccm N (17°, 749 mm).
$C_{14}H_{18}N_2$. Ber. N 13,1. Gef. N 13,1.

Die optische Untersuchung wurde mit der unterkühlten Schmelze vorgenommen.

$$d\,\overset{23,7}{4} = 1{,}0208 \quad ; \quad d\,\overset{20}{\alpha} = 1{,}024$$

$$n_\alpha = 1{,}55233,\ n_{He} = 1{,}55810,\ n_\beta = 1{,}57220 \text{ bei } 23{,}7°.$$

$$n\,\overset{20}{\alpha} = 1{,}5540 \quad ; \quad n\,\overset{20}{He} = 1{,}5597.$$

	M_α	M_D	M_β-M_α
Ber. für $C_{14}H_{18}N-N=CN^{II}F_4$ (214.16)	66,06	66,54	1,59
Gef.	67,07	67,64	1,98
EM	+ 1,01	+ 1,12	+ 0,39
E%	+ 0,47	+ 0,52	+ 23%

Pikrat: Zitronengelbe, prismatische Kristalle, die bei 92,5 bis 93,5° schmelzen.

Sublimatverbindung: Weiße, prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 128—130°.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-isopropyl-5-pyrazolon.

17,3 g Methyl-isopropyl-acetessigester[1]) werden mit 11 g Phenylhydrazin bei 100° zur Reaktion gebracht. Es entstand zunächst das Phenylhydrazon des Esters. Dieser Stoff bildet weiße, prismatische Kristalle, die bei 111—113° schmelzen. Da sich kein geeignetes Lösungsmittel zum Umkristallisieren fand, wurde der Stoff mit Äther, in dem er fast unlöslich ist, ausgekocht. Wird dieses Phenylhydrazon mit konz. Salzsäure erhitzt, so wird Phenylhydrazin abgespaltet, das mittels Fehlingscher Lösung nachgewiesen werden kann.

1) van Romburgh, R. 5,231 (1886).

0,0930 g Subst.: 8,5 ccm N (16°, 749 mm).
$C_{16}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 10,1. Gef. 10,5.

Dieses Phenylhydrazon wurde nun einige Stunden auf 180° erwärmt. Es entstanden 6 g eines gelben, zähen Öles von tabakartigem Geruch, das nach einigen Monaten zu einer schmierigen Kristallmasse erstarrte. Das Produkt ließ sich aber nicht umkristallisieren, es wurde durch Aufpressen auf Ton und Waschen mit Petroläther gereinigt. Danach schmolz es zwischen 60° und 75°. Mit konz. Schwefelsäure und Bichromat zeigte der Stoff eine tiefe Blaufärbung.

0,0501 g Subst.: 5,5 ccm N (16°, 749 mm).
$C_{14}H_{18}ON_2$. Ber. N 12,2. Gef. N 12,5.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-isopropyl-5-oxypyrazolin.

Die Reduktion des Pyrazolons wurde in üblicher Weise ausgeführt, doch war die Ausbeute an Reduktionsprodukt sehr schlecht. Es entstand eine schmierige Substanz, welche die Pyrazolinreaktion zeigte. Es wurden keine Versuche gemacht, den Körper kristallinisch zu erhalten, weil zu wenig vorhanden war.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-isopropyl-5-oxypyrazolin.

Konz. Schwefelsäure verwandelte das Produkt in ein schwach gelb gefärbtes pyrazolartig riechendes Öl vom Siedep.$_{15}$ 155°.

Die theoretischen Stickstoffwerte für die folgenden Analysen wurden berechnet für:

1. 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-isopropyl-pyrazol;
2. 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyl-pyrazol;
3. 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol.

0,0432 g Subst.: 5,4 ccm N (16°, 756 mm).
0,0474 g Subst.: 5,8 ccm N (17°, 756 mm).
1. $C_{14}H_{18}N_2$. Ber. N 13,1.
2. $C_{13}H_{16}N_2$. Ber. N 14,0.
3. $C_{11}H_{12}N_2$. Ber. N 16,3.
Gef. N 14,4, 14,1.

Pikrat: Aus 0,12 g Pyrazol und 0,12 g Pikrinsäure erhielt man in alkoholischer Lösung 0,11 g Pikrat. Es bildet prisma-

tische Kristalle von leuchtend gelber Farbe, die bei 118—120,25° schmelzen.

Aus den Analysen könnte man folgern, daß unter Abspaltung eines Methyls das 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyl-pyrazol entstanden sei. Da sich aber das Pikrat als das bekannte Salz des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazols — Schmelzpunkt 122,5° — erwies, deutet das analytische Ergebnis darauf hin, daß ein Gemisch verschiedener Pyrazole entstanden war. Leider ließ sich kein weiteres Pikrat isolieren.

1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyl-5-pyrazolon.

Aus 5,7 g Monoisopropyl-acetessigester und 3,5 g Phenylhydrazin erhielt man nach dem Erwärmen auf 180° 6,2 g eines sehr zähen Öles, das unter 15 mm Druck bei 186—190° siedete. Nach dem Verreiben mit Äther erstarrte das Produkt zu kleinen Kristallplättchen, die bei 116—117° schmolzen. Mit konz. Schwefelsäure und Bichromat gab der Stoff eine vorübergehende, sehr unbeständige, schwache Blau-Grün-Färbung.

0,0855 g Subst.: 9,8 ccm N (14°, 755 mm).
$C_3H_{16}ON_2$. Ber. N 13,0. Gef. N 13,3.

1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyl-pyrazol.

6 g Pyrazolon, 5 g Phosphortribromid und 1 g Phosphor wurden zusammen im Rohr 24 Stunden auf 200° erhitzt. Man erhielt 2 g eines farblosen Öles, welches unter 15 mm bei 160 bis 165° siedete.

0,1004 g Subst.: 12,7 ccm N (17°, 742 mm).
$C_{13}H_{16}N_2$. Ber. N 14,0. Gef. N 14,3.

Pikrat: Langgestreckte Prismen von hellgelber Farbe, die bei 100,5—101,5° g schmelzen. Ein Gemisch mit dem Pikrat (118 bis 120,25°) schmolz bei 94—97°.

Bromwasserstoffsaures Salz, ein hygroskopisches, weißes Pulver vom Schmelzpunkt 144—158°.

0,0864 g Subst.: 0,0582 g AgBr.
$C_{13}H_{17}N_2Br$. Ber. Br 28,4. Gef. Br 28,7.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-butyl-5-pyrazolon.

Aus 20 g Methyl-butyl-acetessigester[1]) und 10,8 g Phenylhydrazin erhielt man 16 g eines schwach-gelben, tabakartig riechenden Öles, das mit konz. Schwefelsäure und Bichromat Blaufärbung zeigte. Siedepunkt $_{20}$ 205°.

0,0909 g Subst.: 9,4 ccm N (21°, 750 mm).
$C_{15}H_{20}ON_2$. Ber. N 11,5. Gef. N 11,5.

$d\ \frac{16,1}{4} = 1,0425$; $d\ \frac{20}{4} = 1,039$.

$n_\alpha = 1,53519$, $n_{He} = 1.54023$, $n_\beta = 1,53339$ bei 16,1°.

$n_\alpha\ ^{20} = 1,5334$; $n_{He}^{20} = 1,5385$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{20}O''N-N=C\ N^{II}\ F_3$ (244.18)	71,30	71,78	1,59
Gef.	72,94	73,51	2,06
EM	+ 1,64	+ 1,73	+ 0,47
$E\Sigma$	+ 0,67	+ 0,71	+ 30%

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-butyl-5-oxypyrazolin.

Der Stoff wurde in üblicher Weise durch Reduktion des betreffenden Pyrazolons in 50%ger Ausbeute erhalten. Er bildet weiße, prismatische Kristalle, zeigt die Pyrazolinreaktion und schmilzt aus Petroläther (70°) umkristallisiert, bei 104,5—106°.

0,0608 g Subst.: 6,3 ccm N (20°, 750 mm).
$C_{15}H_{22}ON_2$. Ber. N 11,4. Gef. N 11,6.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-butyl-5-oxypyrazolin.

Aus 5 g Oxypyrazolin und 7,5 ccm konz. Schwefelsäure wurden 2 g eines farblosen, pyrazolartig riechenden Öles vom Siedep.$_{17}$ 160° erhalten.

Die Analysen sollten wieder zwischen drei Möglichkeiten entscheiden:

1) Powell, C. 1925, I, 360.

1. 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-butyl-pyrazol;
2. 1-Phenyl-3-methyl-4-butyl-pyrazol;
3. 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol.

0,0816 g Subst.: 0,2318 g CO_2, 0,0600 g H_2O.
0,0971 g Subst.: 13 ccm N (15°, 733 mm).
0,0720 g Subst.: 9,7 ccm N (15° 733 mm).

1. $C_{15}H_{20}N_2$.	Ber. C 78,9,	H 8,8,	N 12,3.
2. $C_{14}H_{18}N_2$.	Ber. C 78,5,	H 8,4,	N 13,1.
3. $C_{11}H_{12}N_2$.	Ber. C 76,7,	H 7,0,	N 16,3.
	Gef. C 77,5,	H 8,2,	N 15,0, 15,1.

Pikrate: Aus 1,2 g des Pyrazol-Gemisches und 1,1 g Pikrinsäure erhielt man in alkohol. Lösung durch fraktioniertes Kristallisieren 1,6 g leuchtend gelbe Prismen vom Schmelzp. 122,5° und 0,2 g eines in Nadeln kristallisierenden mattgelben, grünlichen Pikrates, das bei 99—100° schmolz.

Das Pikrat (122,5°) war identisch mit dem Pikrat gleichen Schmelzpunktes vom 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol, was durch den Mischschmelzpunkt beider Pikrate bestätigt wurde. Auch die Analyse des Pikrates sagt dasselbe aus.

0,1350 g Subst.: 20,8 ccm N (18°, 752).
$C_{17}H_{16}O_7N_5$. Ber. N 17,5. Gef. N 17,5.

Das Pikrat (99—100°) ist nicht identisch mit dem unten beschriebenen bei 89½—91° schmelzenden Salz des 1-Phenyl-3-methyl-4-butyl-pyrazols. Das Gemisch beider Pikrate schmolz nämlich bei 73—77°. Man hatte die Zugehörigkeit des Pikrates (99—100°) zu diesem Pyrazol vermutet auf Grund der Stickstoffbestimmung dieses Pikrates. Doch ist diese Bestimmung insofern unsicher, als sie nur mit sehr wenig Substanz durchgeführt werden konnte.

0,0316 g Subst.: 4,45 ccm N (19°, 752 mm).
$C_{20}H_{21}O_7N_5$. Ber. N 15,8. Gef. N 15,9.

1-Phenyl-3-methyl-4-butyl-5-pyrazolon.

Aus 18,6 g Monobutyl-acetessigester und 10 g Phenylhydrazin erhielt man 9 g eines schwach gelb gefärbten, sehr zähen Öles vom Siedep.$_{16}$ 210°. Durch Verreiben mit Aceton wurde der Stoff

fest. Aus Aceton umkristallisiert, schmolzen die prismatischen Kristalle bei 93,5—94,5°.

0,1124 g Subst.: 12,1 ccm N (16°, 743).
$C_{14}H_{18}ON_2$. Ber. N 12,2. Gef. N 12,4.

1-Phenyl-3-methyl-4-butyl-pyrazol.

Aus 5,5 g des eben beschriebenen Pyrazolons und 10 g Phosphortribromid, die zusammen mit 1 g weißem Phosphor im Rohr erhitzt worden waren, erhielt man 1,4 g eines farblosen, pyrazolartig riechenden Öles vom Siedep.$_{16}$ 170°.

0,1037 g Subst.: 12,2 ccm N (19°, 754 mm).
$C_{14}H_{18}N_2$. Ber. N 13,1. Gef. N 13,4.

Pikrat: Es ist hellgelb, kristallisiert in flachen, rhombischen Kristallgebilden und schmilzt bei 90—93°.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-benzyl-5-pyrazolon.

23,4 g Methyl-benzyl-acetessigester[1]) wurden mit 10,8 g Phenylhydrazin auf dem Ölbad zuerst bei 100° und dann bei 160° zur Reaktion gebracht. Es entstand ein harziges Produkt, das beim Verreiben mit Alkohol kristallinisch wurde. Der Stoff, der weiße Prismen bildete, schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 81—82°. Die Ausbeute an reinem Stoff betrug 15 g. Mit konz. Schwefelsäure und Bichromat gibt der Stoff nicht die charakteristische Blaufärbung, welche die analogen Pyrazolone geben. Wohl aber gibt der Stoff in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Bichromat eine Blau-Violett-Färbung. Dadurch unterscheidet sich der Stoff charakteristisch von den analog gebauten Pyrazolonen.

0,0590 g Subst.: 0,1678 g CO_2, 0,0366 g H_2O.
0,0588 g Subst.: 0,1676 g CO_2, 0,0350 g H_2O.
0,0672 g Subst.: 6,1 ccm N (17°, 745 mm).
0,0562 g Subst.: 5,1 ccm N (17°, 745 mm).
$C_{18}H_{18}ON_2$. Ber. C 77,7, H 6,5, N 10,1.
Gef. C 77,6, H 6,9, N 10,3;
C 77,7, H 6,7, N 10,3.

1) Conrad und Bischoff, A. **204**, 180 (1880); Tafel und Jürgens, B. **42**, 2556 (1909).

1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-benzyl-5-oxypyrazolin.

Das beschriebene Pyrazolon wurde in der üblichen Weise mit Natrium und siedendem Amylalkohol reduziert. Das Reaktionsprodukt, das anfangs schmierig war, wurde durch längeres Stehen im Eisschrank und Verreiben mit niedrig siedendem Petroläther in weiße prismatische Kristalle verwandelt, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (70°) bei 121° schmolzen. Die Ausbeute war sehr schlecht.

Während alle bisher beschriebenen Oxypyrazoline durch verdünnte Schwefelsäure und Bichromat rot-violett gefärbt wurden, zeigt das vorliegende Oxypyrazolin eine Blau-Violett-Färbung.

0,0434 g Subst.: 3,9 ccm N (20°, 749 mm).
$C_{18}H_{20}ON_2$. Ber. N 10,0. Gef. N 10,1.

Behandlung des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-benzyl-5-oxypyrazolins mit konz. Schwefelsäure.

3,5 g Oxypyrazolin wurden mit 9 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und dann auf kochendem Wasserbad erwärmt. Als nach 70 Minuten keine Pyrazolinreaktion mehr beobachtet wurde — eine Probe des Reaktionsgemisches wurde mit Alkohol und einigen Tropfen Bichromatlösung versetzt —, wurde das Reaktionsgemisch nach dem Versetzen mit Natronlauge einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Es wurden 1,6 g eines farblosen, pyrazolartig riechenden Öles übergetrieben, das unter 15 mm Druck bei 155—160° siedete. Die Analyse spricht für ein nicht ganz reines 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol:

0,1071 g Subst.: 15,0 cam N (19°, 743 mm).
0,1096 g Subst.: 15,4 ccm N (18°, 743 mm).
$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. N 16,3. Gef. N 15,7, 15 8.

Pikrat: Man erhielt dasselbe in fast quantitativer Ausbeute. Es kristallisierte in leuchtend gelben Prismen, schmolz bei 121,5 bis 122,5° und gab mit dem Pikrat (122,5°) des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazols keine Schmelzpunktsdepression.

Das bromwasserstoffsaure Salz ist ein hygroskopisches, weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 155—156°. Die Analyse stimmt

auf das bromwasserstoffsaure Salz des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazols:

0.0678 g Subst.: 0,0506 g Ag Br.
$C_{11}H_{13}N_2Br$. Ber. Br 31,6. Gef. Br 31,8.

Durch Ausäthern des Rückstandes von der Wasserdampf-destillation erhielt man noch 0,4 g eines dickflüssigen Öles, das unter 15 mm Druck bei 215—220° siedete. Das Produkt wurde nach 14-tägigem Stehen in der Kälte fest. Es bildet prismatische Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petroläther bei 82—83° schmolzen.

Die Analysen sollten entscheiden zwischen:

1. 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-benzyl-pyraznl;
2. 1-Phenyl-3-methyl-5-benzyl-pyrazol.

0,0842 g Subst.: 8,35 ccm N (15°, 746 mm).
0,0924 g Subst.: 9,4 ccm N (15°, 746 mm).

1. $C_{18}H_{18}N_2$. Ber. N 10,7.
2. $C_{17}H_{16}N_2$. Ber. N 11,3.
Gef. N 11,3. 11,6.

Da die berechneten Stickstoffwerte der Pyrazole 1) und 2) so dicht beieinander liegen, wurden noch einige Brombestimmungen des bromwasserstoffsauren Salzes ausgeführt. Doch können die Ergebnisse der Brombestimmungen nichts Entscheidendes aussagen.

Bromwasserstoffsaures Salz: Hygroskopisches, weißes Kristallpulver, welches bei 179°—183° schmilzt.

0,0798 g Subst.: 0,0448 g AgBr.
0,0571 g Subst.: 0,0327 g AgBr.
0,0750 g Subst.: 0.0426 g AgBr.
0,1298 g Subst.: 0,0720 g AgBr.

1. $C_{18}H_{19}N_2Br$. Ber. Br 23,4.
2. $C_{17}H_{17}N_2Br$. Gef. Br 23,9, 24,4, 24,2, 23,6.

Pikrat: 0,15 g des Pyrazols und 0,13 g Pikrinsäure gaben 0,25 g eines hellgelben, spitz zulaufende Kristalle bildenden Pikrates. Es schmolz bei 134,5—136°.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazol.

Man versuchte dieses Pyrazol darzustellen ausgehend von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon, das man nach Michaelis[1]) aus Benzyl-acetessigester und Phenylhydrazin erhielt. 20 g 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon wurden mit 38 g Phosphortribromid[2]) und 2 g weißem Phosphor im Rohr 24 Stunden auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, aus deren Destillat man ein farbloses Öl isolierte. Dieses siedete unter 17 mm Druck bei 130—140°. Der unscharfe Siedepunkt deutet darauf hin, daß der Stoff ein Gemisch sein könnte. Die Stickstoffbestimmung ergab einen Wert, der für das Vorliegen des unreinen 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols sprechen konnte.

0,1012 g Subst.: 14,9 ccm N (17°, 745 mm).
$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. N 17,7. Gef. N 16,7

Tatsächlich ließen sich auch aus dem fraglichen Produkt zwei Pikrate im Verhältnis 1:1 isolieren, ein in Alkohol schwer lösliches, hellgelbes, in flachen Gebilden kristallisierendes vom Schmelzpunkt 186—187° und ein leicht lösliches das von 66° an nach aufwärts unscharf schmolz. Das Pikrat des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols[3]) schmilzt bei 72—83°. Ein Gemisch dieses Pikrates mit dem bei 66° unscharf schmelzenden zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

Die Zugehörigkeit des Pikrates (186—187,5°) konnte nicht ermittelt werden.

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation ließ sich ein gelbliches Öl isolieren vom Siedepunkt $_{14}$ 220°. Nach einiger Zeit wurde der Stoff kristallinisch und schmolz bei 62—63°.

Stoermer[4]) hat das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 62—63° dargestellt aus 4-Benzal-1-phenyl-

1) B. **34**, 1308 (1901).

2) Nachträglich stellte sich heraus, daß das PBr_3 nicht sauber war und 40% Benzol enthielt.

3) Man stellte das Pikrat her von einem Präparat aus der Sammlung des hiesigen Instituts. Das Präparat hatte den vorschriftsmäßigen Schmelzp. 37°

4) A. **352**, 343 (1907).

3-methyl-5-bispyrazolon und Phosphortribromid. Da Herr Prof. Stoermer sein Präparat freundlicherweise zur Verfügung stellte, konnte man die Identität seines Präparates mit dem aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon erhaltenen Körpers feststellen. Beide Körper vom Schmelzpunkt 62—63° geben mit dem fraglichen Pyrazol vom Schmelzpunkt 82—83° eine starke Schmelzpunktsdepression.

0,0919 g Subst.: 8,7 ccm N (15°, 755 mm).
$C_{17}H_{16}N_2$. Ber. N 11,3. Gef. N 11,0.

Versuche zur Darstellung des Methyl-phenyl-acetessigesters.

Die Methylierung des Phenyl-acetessigesters [1]) wurde folgendermaßen versucht:

Monophenyl-acetessigester wurde mit überschüssigem Jodmethyl in absolut methylalkoholischer Lösung gekocht, wobei man langsam die äquimolekulare Menge Natrium in absolutem Methylalkohol zutropfen ließ. Die Aufarbeitung ergab ein wasserklares Öl von angenehmem Geruch und dem Siedepunkt $_{16}$ 108 bis 110°. Schon der niedrige Siedepunkt zeigte, daß es sich nicht um das richtige Produkt handeln konnte. Die Analyse stimmte einigermaßen auf den Methylester der Phenylessigsäure.

0,1088 g Subst.: 0,2895 g CO_2, 0,0630 g H_2O.
$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72,0, H 6,7.
Gef. C 72,6, H 6,5.

Es hat also erstens eine Esterspaltung und zweitens eine Umesterung stattgefunden. Durch Verseifen des erhaltenen Esters entstand Phenylessigsäure. — Auch in ätherischer Lösung gelang die Methylierung des Phenyl-acetessigesters nicht.

1) Beckh, B. **31**, 3162 (1898).
Rupe, A. **395**, 91 (1913).

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg im Oktober 1925 begonnen und im Februar 1928 abgeschlossen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. phil. Dr. ing. e. h. K. v. Auwers,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für die mir in reichem Maße zu Teil gewordene Anleitung und Unterstützung bei der Ausführung meiner Untersuchungen, sowie für das mir bewiesene persönliche Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Ebenso möchte ich an dieser Stelle meinen sämtlichen akademischen Lehrern für die vielseitige Anregung danken, die ich durch ihren Unterricht erfahren habe.

Lebenslauf.

Am 6. März 1904 wurde ich, Fritz Hans Dersch, zu Kassel geboren. Meine Eltern sind der Oberpostinspektor Heinrich Dersch und seine Ehefrau Luise, geb. Hummel. Ich besitze die Preußische Staatsangehörigkeit und bin protestantischer Konfession.

Ich besuchte die Volksschule in Duisburg, die Bürgerschule in Kassel, die Mittelschule in Hanau und von Ostern 1913 bis Ostern 1917 die Oberrealschule in Hanau, dann die Oberrealschule I in Kassel. Letztere verließ ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife.

Vom S.-S. 1922 bis zum W.-S. 1927/28 studierte ich in Marburg Chemie. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 1. Februar 1924, das zweite am 4. August 1925.

Das Rigorosum bestand ich am 25. April 1928. Seitdem bin ich im Chemischen Institut der Universität mit Assistentendiensten beauftragt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:

v. Auwers, Claußen, Fraenkel, Hensel, Köppe, Krollpfeiffer, Nordhausen, Reißert, Schaefer, Strecker, Thiel, Weigel, Wittig, Ziegler.